

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-155942

(43)Date of publication of application : 03.06.2004

(51)Int.Cl.

C08L 23/26  
B29B 7/88  
B60J 1/00  
B60K 15/03  
B60R 1/04  
B60R 1/06  
B60S 1/02  
B60S 1/34  
B60S 1/38  
B62D 25/04  
C08J 3/20  
C08K 9/06  
C08L 51/06  
F02D 9/10  
F02M 35/10  
// B29K 23:00

(21)Application number : 2002-323962

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 07.11.2002

(72)Inventor : ITO TOMOHIRO  
HANDA KOICHI  
KAI YASUAKI**(54) RESIN COMPOSITION, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, MOLDED ARTICLE THEREWITH, AND AUTOMOBILE PART**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition having excellent properties including rigidity, heat resistance and thermal expansion resistance, and to provide a method for manufacturing the composition.

SOLUTION: This resin composition has an oxide compound (B) with a surface having a polar group and, partly, a hydrophobic group, dispersed in an olefin resin (A) having a polar group. This resin composition has excellent properties including rigidity, heat resistance and thermal expansion resistance, and is particularly useful for interior/exterior parts as well as for outer panels for vehicles.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-155942

(P2004-155942A)

(43) 公開日 平成16年6月3日 (2004. 6. 3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

C08L 23/28  
B29B 7/88  
B60J 1/00  
B60K 15/03  
B60R 1/04

F I

C08L 23/26  
B29B 7/88  
B60J 1/00  
B60R 1/04  
B60R 1/06

G

Z

D

テーマコード (参考)

3D003

3D025

3D038

3D053

3G065

審査請求 未請求 請求項の数 45 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-323962 (P2002-323962)

(22) 出願日

平成14年11月7日 (2002. 11. 7)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄

(74) 代理人 100102912

弁理士 野上 敦

(74) 代理人 100110995

弁理士 奈良 泰男

(74) 代理人 100111464

弁理士 齋藤 悦子

(74) 代理人 100114649

弁理士 宇谷 勝幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその製造方法、ならびにそれを用いた成形体、自動車用部品

(57) 【要約】

【課題】 剛性、耐熱性及び耐熱膨張性などの物性に優れた樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 極性基を有するオレフィン系樹脂 (A) に、表面に極性基および一部疎水基を有する酸化化合物 (B) を分散させたことを特徴とする樹脂組成物である。この樹脂組成物は、剛性、耐熱性及び耐熱膨張性などの物性に優れ、特に車両用の内外装部品や外板の用途として有用である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

極性基を有するオレフィン系樹脂 (A) に、表面に極性基および一部疎水基を有する酸化化合物 (B) を分散させたことを特徴とする樹脂組成物。

## 【請求項 2】

該酸化化合物 (B) の極性基が、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アミド基、カルボニル基及びエポキシ基からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 3】

該酸化化合物 (B) はシリカ化合物である、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 4】

該シリカ化合物の表面の疎水基が、シラノール基の疎水化率 (R) とアルキル基の総炭素数 (N) との積 ( $R \times N$ ) が 0.01~8 となるように該シリカ化合物の表面に導入される、請求項 3 に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 5】

該酸化化合物 (B) の少なくとも一辺が、1~200 nm の範囲である、請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 6】

該酸化化合物 (B) は、樹脂組成物中に 0.1~60 質量%含まれる、請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 7】

該オレフィン系樹脂 (A) の極性基が、無水ジカルボキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基及び水酸基からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 8】

該オレフィン系樹脂 (A) の極性基が、その極性基を含む不飽和単量体換算で、オレフィン系樹脂 (A) に対して、0.001~10 質量%の割合で存在する、請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 9】

該オレフィン系樹脂 (A) は、ポリプロピレン、ポリエチレン、またはポリプロピレンとポリエチレンとの共重合体のいずれか 1 種で、かつ極性基を有するものである、請求項 1~8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 10】

該オレフィン系樹脂 (A) は、ポリプロピレン、ポリエチレン、またはポリプロピレンとポリエチレンとの共重合体のいずれか 1 種をゴム変性したもので、かつ極性基を有するものである、請求項 1~8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項 11】

極性基を有するオレフィン系樹脂 (A) を、表面に極性

基および一部疎水基を有する酸化化合物 (B) を溶媒 (S) に均一分散した溶液 (C) と、接触させながら混練した後、該溶媒 (S) を除去することを含むことを特徴とする、樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 12】

極性基を有するオレフィン系樹脂 (A) を、表面に極性基および一部疎水基を有する酸化化合物 (B) を溶媒 (S) に均一分散した溶液 (C) および超臨界流体 (D) と、接触させながら混練した後、該溶媒 (S) と超臨界流体 (D) とを除去することを含むことを特徴とする、樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 13】

該溶液 (C) 中の酸化化合物 (B) の濃度が 1~70 質量%である、請求項 11 または 12 記載の樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 14】

該超臨界流体 (D) は、超臨界二酸化炭素である、請求項 12 または 13 記載の樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 15】

該溶媒 (S) は、80 質量%以上が水である、請求項 11~14 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 16】

請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする車両用内外装部品成形体または車両用外板。

## 【請求項 17】

請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする樹脂ウィンドウ。

## 【請求項 18】

請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする樹脂製ワイパーシステム。

## 【請求項 19】

請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする樹脂製ドアミラーステイ。

## 【請求項 20】

請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする樹脂製ピラー。

## 【請求項 21】

透明部と不透明部を有する樹脂成形体において、少なくとも透明部が請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする樹脂成形体。

## 【請求項 22】

透明部と不透明部が一体成形されてなる、請求項 21 に記載の樹脂成形体。

## 【請求項 23】

該樹脂成形体の不透明部が樹脂中に分散した顔料により着色され形成されてなる、請求項 21 または 22 に記載の樹脂成形体。

## 【請求項 24】

該樹脂成形体の不透明部が成形前あるいは成形後に塗装もしくは印刷され形成される、請求項 21 または 22 に記載の樹脂成形体。

【請求項 25】

該樹脂成形体の不透明部が着色シートを用いて形成される、請求項 11 または 12 に記載の樹脂成形体。

【請求項 26】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする熱線付き樹脂製ウインドウ。

【請求項 27】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする樹脂製ミラー。

【請求項 28】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする樹脂製ランプリフレクター。

【請求項 29】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース。

【請求項 30】

透明であることを特徴とする請求項 29 に記載のエンジンルーム内カバーおよびケース。

【請求項 31】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする樹脂製冷却装置部品。

【請求項 32】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなる、大気と連通した中空構造および／または密閉された中空構造を有することを特徴とする樹脂一体成形体。

【請求項 33】

中空構造が、気体、液体若しくは固体またはこれらの混合物で充填、封入される、請求項 32 に記載の樹脂一体成形体。

【請求項 34】

該一体成形体の最表層が、加飾材で構成される、請求項 32 または 33 に記載の樹脂一体成形体。

【請求項 35】

該樹脂一体成形体は、自動車の外板あるいは内外装部品である、請求項 32～34 のいずれか 1 項に記載の樹脂一体成形体。

【請求項 36】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなる樹脂シート 2 枚を加熱し、これを開状態の金型に挿入し、シート外周部を押圧し、外周部を溶着する前あるいは溶着した後にシート間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ／または拡張した後に、金型を開状態にし、加圧流体圧を保持し中空構造を形成する工程を有する、請求項 32～35 のいずれか 1 項に記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項 37】

閉状態の金型内に溶融した請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を充填しつつまたは充填した後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する工程を有する、請求項 32～35 のいずれか 1 項に記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項 38】

開状態の金型キャビティ面に請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなる樹脂シートを 1 枚もしくは 2 枚インサートし、金型を開状態で 2 枚のシート間もしくは 1 枚のシート背面に溶融樹脂を充填しつつまたは充填した後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する工程を有する、請求項 32～35 のいずれか 1 項に記載の樹脂一体成形体の製造方法。

【請求項 39】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなる、異なる機能を有する 2 種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に該異なる 2 種類以上の機能が付与される一体成形部品。

【請求項 40】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなることを特徴とする可動部と非可動部を有する成形体。

【請求項 41】

二色成形により可動部と非可動部が一体で得られる、請求項 40 に記載の成形体。

【請求項 42】

可動部は気体流動を制御する開閉蓋であり、非可動部は流動気体を導入する筒状成形品である、請求項 40 または 41 に記載の成形体。

【請求項 43】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含んでなる炭化水素系燃料を収納することを特徴とする部品あるいは容器。

【請求項 44】

車両用の一連の燃料系部品である、請求項 43 に記載の炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器。

【請求項 45】

車両用の燃料タンクである、請求項 43 または 44 に記載の炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、剛性、耐熱性及び耐熱膨張性などの物性に優れた樹脂組成物およびその製造方法、ならびに当該樹脂組成物を用いた成形体および自動車用部品に関するものであり、特に車両用の内外装部品や外板の用途として有用な樹脂組成物およびその製造方法、ならびに当該樹脂組成物を用いた成形体および自動車用部品に関するもの

である。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

樹脂組成物の剛性、耐熱性、耐熱膨張性などの物性の改良手法として、従来のガラス繊維やタルクなどによる強化樹脂に代わり、ナノオーダーレベルの充填材を用いた複合材料、いわゆるポリマーナノコンポジットが注目されてきている。このような複合材料の例としては、特許文献1、特許文献2が挙げられる。

#### 【0003】

これらのうち、特許文献1には、樹脂製ウィンドウに関する新しい材料組成とその製造技法が開示され、詳細には、樹脂製ウィンドウの強度または剛性及び透明性を確保することを目的として、透明な非結晶の有機高分子（例えば、アクリル樹脂等の透明樹脂）を重合させる過程に無機のシリカ微粒子を混合することで透明性樹脂とシリカ微粒子の複合材を得ることが開示されている。上記特許文献1においては、例えば、実施例1では、メタクリル酸メチルに重合開始剤としての過酸化ベンゾイルを混合し、加熱した後、これにメチルエチルケトン溶剤に分散させたシリカ微粒子を滴下しながら重合反応を行なうことによって樹脂組成物を得ることが記載されている。

#### 【0004】

また、特許文献2には、機械的強度及び靱性に優れた複合材料の提供を目的として、ポリアミド樹脂と、特定の層状の珪酸塩とがイオン結合を介して相互に結合し、これらが均一に混合されてなる複合材料が開示され、より具体的には、樹脂の充填材にモンモリロナイトに代表される層状クレイを使用し、層状クレイの層間にポリアミドモノマーを含浸させた後重合することにより、ポリアミドと充填材の複合材が得られる。いずれもナノオーダーの充填材が高い含有率で均一分散することにより、重量の増加を伴わず剛性や耐熱性などの物性が向上する。

#### 【0005】

これらの特許文献1や特許文献2に加えて、ポリアミド樹脂と層状珪酸塩が特定の反応率になるように均一分散されてなる機械的性質や耐熱性に優れ、染色性や耐白化性が改良されたポリアミド複合材料（例えば、特許文献3参照）や変性ポリオレフィン中に無溶媒下で層状珪酸塩が均一分散されてなる機械的強度、耐熱性に優れたポリオレフィン系複合材料（例えば、特許文献4参照）が挙げられる。これらは、先の特許文献1及び特許文献2と同様、無機充填材にモンモリロナイトに代表される層状クレイを使用するものであるが、モノマーを層間に含浸させるのではなく、ポリアミドやポリオレフィンといったポリマーを層状クレイと混練し、層間に含浸させ、ポリマーと充填材の複合材を得る方法である。

#### 【0006】

上記のようなナノオーダーレベルの充填材を用いたポリ

マーナノコンポジットでは、いずれの場合も、微細な充填材の分散性向上が物性向上の大きなポイントのひとつである。このため、充填材の分散性を向上させるため、特許文献1や特許文献2に挙げたように、ポリマーの重合前、つまりモノマーの段階で充填材を添加し、十分分散させた後重合する方法が検討されている。しかしながら、低コスト、低比重などの利点から車両用樹脂として広く用いられているオレフィン系樹脂にはこの方法は適用が難しい。というのは、チーグラ・ナッタ触媒やメタロセン触媒といったポリプロピレンやポリエチレンの重合に用いられる触媒は、極性成分の存在で失活し易い。そのため、極性を有する層状クレイを、重合前に相当量添加する上記したような方法は、生成するポリマーの分子量や立体規則性の制御が難しい上、高価な重合触媒を大量に要するため、最良の方法とは言い難い。また、層状クレイを担体として、これに重合触媒を担持させる方法も検討されているが、同様な理由から最良の方法とは言い難い。

#### 【0007】

一方、前述のように重合前に充填材を添加するのが困難な場合やコスト的な問題を考慮し、特許文献3や特許文献4に挙げたような重合後のポリマーに充填材を混練する方法についても種々検討されている。マトリクスがポリアミドなどの極性ポリマーの場合、この方法でもかなりの分散性（層間剥離性）が得られる。しかしながら、非極性ポリマーであるオレフィン系樹脂では、層状クレイのアルキルアンモニウム塩による有機化処理やポリオレフィンのマレイン酸によるコポリマー化といった、充填材やポリマーの改質などの工夫によりかなり向上はするものの、未だ十分な分散性が得られているとは言い難い。

#### 【0008】

このような点を考慮して、混練時に、熔融樹脂に溶媒や超臨界流体を添加するといった製法上の工夫についても検討されている。このような例としては、熱可塑性樹脂、クレイ（層状珪酸塩）及びクレイ分散剤を混合・加熱して、熱可塑性樹脂を熔融した後これを水などの溶媒と混練することにより、熱可塑性樹脂にクレイが均一かつ微細に分散させる方法（例えば、特許文献5参照）や熱可塑性樹脂及び無機充填材（層状珪酸塩）を超臨界流体と混練することにより、熱可塑性樹脂に無機充填材を均一分散させる方法（例えば、特許文献6参照）が挙げられる。このような製法と前述の改質を組み合わせることにより、非極性ポリマーであるオレフィン系樹脂でも層状クレイの分散性（層間剥離性）がかなり向上するものの、未だ十分な物性が得られているとは言い難い。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

50 特開平11-343349号公報

## 【特許文献 2】

特許第 2519045 号公報

## 【特許文献 3】

特公平 7-47644 号公報

## 【特許文献 4】

特開平 10-30039 号公報

## 【特許文献 5】

特開 2000-239397 号公報

## 【特許文献 6】

特開 2000-53871 号公報

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

上述のように、オレフィン系ナノコンポジットの物性向上が未だ不十分な理由のひとつとしては、これまで検討されてきたほとんどの充填材が層状クレイであり、この分散が不十分なためである。層状クレイは層間剥離が完全に行なわれて初めてナノオーダーの充填材となる。この層間剥離のために改質や混練法に関する多くの検討が費やされているが、未だ決定的な方法は確立されていない。

## 【0011】

本発明は、このような従来の問題に鑑みてなされたものであり、剛性、耐熱性及び耐熱膨張性などの物性に優れた樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的としている。

## 【0012】

また、高剛性を有しかつ高温時の熱変形によるソリ等の発生が少ない樹脂組成物およびその製造方法の提供を課題とする。特に、有機樹脂材料はスチール、アルミニウム等の金属材料に比べて剛性が小さいため、例えば自動車のドア、車体外板部等の大型部品に適用すると厚みを増す必要があるが、これでは形状の自由度は確保できるが樹脂化の大きな狙いである軽量化の効果が薄れる。このため、樹脂材料の厚さを増加せず剛性を向上させ軽量化を達成できる弾性率に優れた樹脂組成物およびその製造方法の提供を課題とする。

## 【0013】

また、有機樹脂材料は無機材料に比べて高温時に成形時の残留応力が開放され熱変形が大きいいため、例えば自動車の車体外板のような大型の部品に適用すると、外周部の鋼材との熱ひずみを逃がす構造設計が必要となる。熱変形による伸長を吸収する構造が充分でない時は、車体外板表面に波打ちが発生したり車体外板そのものが割れたりする問題が発生するからである。すなわち、本発明は、樹脂材料の熱膨張率を低減できる樹脂組成物およびその製造方法の提供を課題とする。

## 【0014】

さらに、有機樹脂材料は鋼材に比べ硬さが低く、自動車の外板または人が触れる内装材や建材等の外部にさらされる部位に適用するには、異物接触による樹脂表面の擦

傷性を向上させることが必要である。すなわち、本発明は、高剛性、低熱膨張、耐擦傷性の特性を有する樹脂材を設計仕様に合わせ自由に形状加工ができた低コストで実現できる樹脂組成物およびその製造方法の提供を課題とする。

## 【0015】

さらにまた、該樹脂組成物を用いた成形体及び自動車用部品の提供をも課題とする。

## 【0016】

## 10 【発明の効果】

本発明は、極性基を有するオレフィン系樹脂 (A) に、表面に極性基および一部疎水基を有する酸化化合物

(B) を分散させることにより、酸化化合物 (B) がオレフィン系樹脂 (A) 中に均一に分散でき、これにより得られる樹脂組成物に剛性、耐熱性及び耐熱膨張性などの物性が付与される。

## 【0017】

本発明は、上記樹脂組成物を用いた車両用内外装部品成形体、車両用外板、樹脂ウィンドウ、樹脂製ワイパーシステム、樹脂製ドアミラーステイ、樹脂製ピラー、熱線付き樹脂製ウィンドウ、樹脂製ミラー、樹脂製ランプリフレクター、樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース、エンジンルーム内カバーおよびケース、樹脂製冷却装置部品であり、剛性、耐熱性及び耐熱膨張性などの物性に優れた上記樹脂組成物を使用することで、大型かつ剛性および耐衝撃性に対する要求性の強い車両用途に有効に使用でき、またオレフィン系樹脂 (A) として非晶性ポリオレフィン系樹脂を用いた場合には透明性にも優れるため、視野の確保に強い要求性のある樹脂ウィンドウとしても有効に使用できる。

## 【0018】

本発明の樹脂組成物は、特にオレフィン系樹脂 (A) に配合する無機成分としての酸化化合物 (B)、特にシリカ化合物の親和性向上に着目して開発検討してきたものである。その結果、強度と耐熱性向上と熱膨張率の低減を図れる手法を見出した。この材料を自動車や家電あるいは住宅等の工業用途に用いれば、部材の軽量化と造型の自由度の拡大を図ることができる。例えば自動車の外板や外装部品で使用すれば、車両の軽量化と新規デザインの創出に大いに貢献できる。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態をその作用と共に詳述する。

## 【0020】

本発明の第一は、極性基を有するオレフィン系樹脂 (A) (本明細書中では、単に「オレフィン系樹脂 (A)」とも称する) に、表面に極性基および一部疎水基を有する酸化化合物 (B) (本明細書中では、単に「酸化化合物 (B)」とも称する) を分散させたことを特徴とする樹脂組成物である。

## 【0021】

従来の技術の項で、ポリマーナノコンポジットでは、分散性向上が物性向上の大きなポイントのひとつであることを述べたが、同時に、マトリクスとなるポリマーと充填材との相互作用も重要な要素である。すなわち、ポリマーと充填材との相互作用が大きいほど、機械的物性や熱的物性は向上する。また相互作用は分散性にも影響を与え、相互作用が弱いとコンポジット化の段階での均一分散に不利であり、たとえコンポジット化の段階では均一分散できたとしても、その後の最終製品への加工段階で加熱・溶融させると、充填材が再凝集する可能性が大きい。したがって、充填材のポリマーへの均一分散性向上と、充填材とポリマー間の相互作用の向上を同時に実現することが重要である。本発明によると、充填材としての酸化化合物(B)のポリマーであるオレフィン系樹脂(A)への均一分散が可能であり、かつ酸化化合物

(B)とオレフィン系樹脂(A)間の相互作用が向上でき、ゆえに得られる樹脂化合物の剛性、耐熱性、耐熱膨張性等の機械的物性や熱的物性が向上できる。

## 【0022】

本発明において、酸化化合物(B)は、表面に極性基および一部疎水基を有することを必須とするが、このような酸化化合物(B)としては、例えば、表面に極性基を有するシリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニアなど、または例えばチタニアの表面をアルミナで処理した複合酸化化合物であって、かつその一部が疎水化されているものなどが挙げられる。本発明においてはこれら化合物の何れを用いてもよいが、入手のし易さ、コスト、表面処理のし易さなどから、シリカ化合物が特に好ましい。

## 【0023】

本発明において、酸化化合物(B)の表面の極性基は、前述の充填材とポリマー間の相互作用向上を目的として存在し、後述するオレフィン系樹脂(A)側の極性基と水素結合、イオン結合、共有結合などの化学的結合を生じることにより、これらの相互作用が向上する。また、この相互作用により、オレフィン系樹脂(A)中での酸化化合物(B)の均一分散性も相乗的に向上する。ここで、極性基としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アミド基、カルボニル基、イミノ基、エポキシ基、エーテル基、及びスルホン酸基などが挙げられる。これらの極性基のうち、後述するオレフィン系樹脂(A)側の極性基との相互作用の点から、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アミド基、カルボニル基及びエポキシ基が好ましい。なお、本発明においては、これらの極性基は、酸化化合物(B)の表面にいずれかが単独であるいは複数組み合わせ存在してもよい。

## 【0024】

本発明において、酸化化合物(B)の表面に極性基を導入するための方法及び当該方法に用いられる処理剤は、特に限定されず、公知の方法及び処理剤が使用できる。

多くの酸化化合物は、高温での脱水処理などを行わない限り、通常は表面に水酸基を有する。例えば、シリカ化合物では表面に多数のシラノール基( $\text{Si}-\text{OH}$ )を有する。したがって、酸化化合物(B)としてシリカ化合物を使用する場合には、特に処理をせずに、このまま使用されても、その表面に極性基(水酸基)を有しているため、本発明の目的は達成できる。水酸基以外の極性基を導入する方法としては、例えば、シリカ化合物を例にとると、所望の極性基を有するアルコキシシラン系化合物やクロロシラン系化合物などを表面のシラノール基と反応させる方法や、所望の極性基を有するカチオンを表面に吸着させる方法などが挙げられる。これらのうち、化学的・熱的安定性の面から、前者の方法が特に好ましい。前者の方法において、水酸基以外の所望の極性基を有するアルコキシシラン系化合物やクロロシラン系化合物は、特に制限されず、公知の化合物が使用できる。その具体的な例としては、例えば、アミノ基を有するものとしては、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、ジメチルアミノメチルエトキシシランなどが；カルボキシル基を有するものとしては、1, 3-ビス(3-カルボキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、カルボキシエチルシラントリオールなどが；アミド基を有するものとしては、ビス(N-メチルベンズアミド)エトキシメチルシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]尿素、O-(メタクリロキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、尿素プロピルトリメトキシシランなどが；カルボニル基を有するものとしては、アセトキシメチルトリメトキシシラン、アセトキシメチルトリエトキシシラン、アセトキシプロピルトリメトキシシラン、2-(カルボメトキシ)エチルメチルジクロロシラン、(メタクリロキシメチル)ジメチルエトキシシランなどが；エポキシ基を有するものとしては、5, 6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシランなどが、それぞれ、挙げられる。

## 【0025】

本発明において、酸化化合物(B)の表面に極性基を導入する反応条件としては、所望の極性基を酸化化合物

(B)の表面に導入できる条件であれば特に制限されない。酸化化合物(B)に、上記した所望の極性基を有するアルコキシシラン系化合物やクロロシラン系化合物などの極性基導入剤を適量添加し、適当な温度、圧力条件下で反応させればよい。尚、この際、反応速度を上げ



るために適当な酸触媒を添加してもよいし、分散安定性を向上させるため界面活性剤などを添加してもよい。さらに、上記反応は、無溶媒下であるいは溶媒中で行われてもよいが、好ましくは溶媒中で行われる。この際使用できる溶媒としては、後述するポリマーとの混練工程を考慮すると水が好ましいが、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒などの極性有機溶媒、これら極性有機溶媒と水の混合溶媒、またはトルエンなどの非極性有機溶媒を用いてもよい。

#### 【0026】

本発明における酸化化合物(B)の表面の疎水基は、前述した極性基とは異なり、充填材とポリマー間の相互作用向上の面からは必ずしも必要ではないが、オレフィン系樹脂(A)に対する酸化化合物(B)の分散性の向上に大きく寄与するため、本発明では酸化化合物(B)の表面の少なくとも一部に存在することが必須である。本発明では極性基を有するオレフィン系樹脂を用いるが、オレフィン系樹脂は、ポリアミドなどの他の極性ポリマーに比べれば依然として極性が低く、このため、酸化化合物(B)の表面への疎水基の導入が必須なのである。ここで、「疎水基」とは、主にアルキル基を指すが、アルキル基を主鎖としこの末端や鎖の途中に水酸基やエテル基などの極性基を一部導入したものをを用いてもよい。この際、アルキル基としては、特に制限されないが、例えば、炭素数1~20の分岐を有していてもよいアルキル基が使用できる。ここに炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基がある。

#### 【0027】

酸化化合物(B)の表面に疎水基を導入するために用いる処理剤は特に限定されないが、例えばシリカ化合物を例にとると、所望の疎水基を有するアルコキシシラン系化合物やクロロシラン系化合物などを表面のシラノール基と反応させる方法や、所望の疎水基を有するカチオン系界面活性剤を表面に吸着させる方法が挙げられる。化学的・熱的安定性の面から前者がより好ましい。疎水基を有するアルコキシシラン系化合物やクロロシラン系化合物の具体的な例としては、例えば、n-ブチルトリクロロシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-デシルトリクロロシラン、n-デシルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルクロロシラン、n-ドデシルトリクロロシラン、n-ドデシルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-ヘプチルトリクロロシラン、n-ヘキサデシルトリクロロシラン、n-ヘキサデシルト

リメトキシシラン、n-ヘキシルトリクロロシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリクロロシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-プロピルトリクロロシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、及びn-プロピルトリメトキシシラン等の1置換アルキルのシラン系化合物；n-ブチルメチルジクロロシラン、n-デシルメチルジクロロシラン、ジ-n-ブチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルメトキシクロロシラン、ジ-n-オクチルジクロロシラン、ドコシルメチルジクロロシラン、ドデシルメチルジクロロシラン、ドデシルメチルジエトキシシラン、エチルメチルジクロロシラン、n-ヘプチルメチルジクロロシラン、n-ヘキシルメチルジクロロシラン、メチルペンチルジクロロシラン、n-オクタデシルメトキシジクロロシラン、n-オクタデシルメチルジクロロシラン、及びプロピルメチルジクロロシラン等の2置換アルキルのシラン系化合物；ならびにn-デシルジメチルクロロシラン、エチルジメチルクロロシラン、n-オクタデシルジメチルクロロシラン、n-オクタデシルジメチルメトキシシラン、n-オクチルジメチルクロロシラン、n-プロピルジメチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチル-n-プロポキシシラン、及びトリ-n-プロピルクロロシラン等の3置換アルキルのシラン系化合物などが挙げられる。

#### 【0028】

また、後者の方法で使用できるカチオン系界面活性剤として、例えば、ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウムクロライド、N-(3-アルコキシ-2-ヒドロキシプロピル)トリアルキルアンモニウムクロライド、メチルビス(タロウアミドエチル)2-ヒドロキシエチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアルキロイルオキシエチルアンモニウムクロライド、及びポリ塩化ジメチルメチレンビペリジニウムなどが挙げられる。

#### 【0029】

本発明において、酸化化合物(B)の表面の疎水化率(表面極性基の疎水基への置換率)やアルキル鎖長(炭素数)、アルキル鎖に一部導入される極性基の種類などについては、オレフィン系樹脂(A)への分散性ととともに、後述する溶媒(S)への分散性を考慮して決めればよく、特に限定されないが、より好ましくは下記の通りである。

#### 【0030】

酸化化合物(B)として特に好ましいシリカ化合物を例

に取ると、シラノール基の疎水化率 (R) とアルキル基の総炭素数 (N) との積 ( $R \times N$ : 本明細書中では、「疎水基導入率」とも称する) が好ましくは 0.01~8、より好ましくは 0.05~2 となるように、疎水基が酸化化合物 (B) の表面に導入されている、即ち、疎水基導入率 ( $R \times N$ ) が好ましくは 0.01~8、より好ましくは 0.05~2 である。これにより、シリカ化合物のシラノール基がアルキル基により疎水化されることでオレフィン系樹脂 (A) との親和性が向上し、樹脂 (A) への均一分散性が向上するからである。

#### 【0031】

ここに、シラノール基の疎水化率 (R) とは、シリカ化合物表面のシラノール基に含まれる水素原子がアルキル基と置換した割合であり、0 を超え 1 以下の数である。尚、前述のようにシラノール基以外の極性基を導入して \*

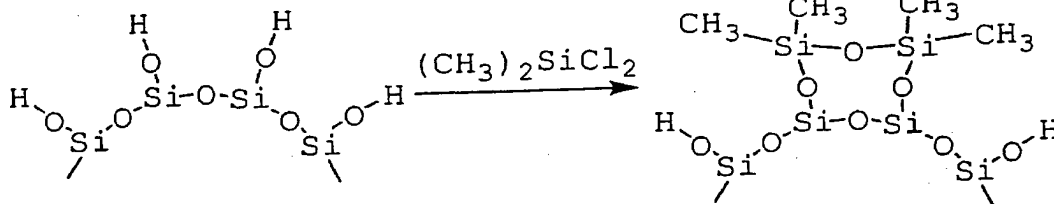
いる場合は、シラノール基以外の極性基を導入する前の表面状態を基準に考える。また、アルキル基の総炭素数 (N) とは、シラノール基の水素原子が直接置換することで付加されたアルキル基の炭素数の合計である。

#### 【0032】

例えば、模式的にシリカ化合物表面の構造を下記下式に示し、これをジメチルジクロロシランで改質して下記右式で示す改質シリカ組成物が得られた場合には、シラノールの疎水化率 (R) は、4 個のシラノール基のうちの 2 個を改質しているので、疎水化率 ( $R$ ) =  $2/4 = 0.5$  であり、メチル基が 4 個付加されているためアルキル基の総炭素数 (N) は 4 であり、これから疎水基導入率 ( $R \times N$ ) は 2 となる。

#### 【0033】

##### 【化1】



#### 【0034】

本発明において、酸化化合物 (B) の表面の表面の少なくとも一部に疎水基を導入する反応条件としては、所望の疎水基を酸化化合物 (B) の表面に導入できる条件であれば特に制限されない。酸化化合物 (B) に、所望の疎水基導入率が得られる量の上記した所望のシラン系化合物やカチオン系界面活性剤などの疎水基導入剤を添加し、適当な温度、圧力条件下で反応させればよい。尚、この際、反応速度を上げるために適当な酸触媒を添加してもよいし、分散安定性を向上させるため界面活性剤などを添加してもよい。さらに、上記反応は、無溶媒下であるいは溶媒中で行われてもよいが、好ましくは溶媒中で行われる。この際使用できる溶媒としては、後述するポリマーとの混練工程を考慮すると水が好ましいが、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒などの極性有機溶媒、これら極性有機溶媒と水の混合溶媒、またはトルエンなどの非極性有機溶媒を用いてもよい。

#### 【0035】

本発明において、酸化化合物 (B) の表面に極性基及び一部疎水基を導入する反応においては、その反応順序は、特に制限されず、酸化化合物 (B) の表面に所望の極性基及び一部疎水基を導入できれば、特に制限されず、極性基および疎水基を同時に導入しても、極性基を

まず導入した後、疎水基を導入しても、あるいは疎水基をまず導入した後、極性基を導入しても、いずれでもよい。なお、上述したように、酸化化合物 (B) としてシリカ化合物を使用する場合には、シリカ化合物はその表面に多数のシラノール基 ( $\text{Si}-\text{OH}$ )、即ち、極性基 (水酸基) を有しているため、極性基の導入のための処理を特に行うことなく、そのまま疎水基の導入処理に使用してもよい。

#### 【0036】

本発明における酸化化合物 (B) の形状は、特に限定されず、一般的な略球状だけでなく、直方体や板状、繊維のような直線形状、枝分かれした分岐形状なども用いることができる。

#### 【0037】

本発明における酸化化合物 (B) の大きさもまた、特に限定されないが、ポリマーナノコンポジットとして目的とする性能を発現させるためには、少なくとも一辺がナノオーダーであることが必要である。ここで、「少なくとも一辺がナノオーダー」とは、酸化化合物 (B) の形状が、略球状ならその直径、直方体や板状ならいずれかの少なくとも一辺が、または繊維のような直線形状や枝分かれした分岐形状ならその太さ断面の少なくとも短径が、ナノオーダーであることを意味する。ここでいう「ナノオーダー」の範囲は、特に限定されないが、物性の向上、分散のし易さ、入手の容易さ、コスト面などが

ら、1~200nmの範囲が好ましく、より好ましくは1~100nmがよい。

#### 【0038】

本発明における酸化化合物(B)の樹脂組成物に対する配合量は、所望の均一分散性及所望の用途での要求特性(例えば、剛性、耐熱性及び耐熱膨張性などの)が得られるような量であれば特に制限されないが、重量分率で0.1~60質量%、より好ましくは1~30質量%が好ましい。0.1質量%未満では、酸化化合物(B)による配合効果が少なく、得られる樹脂組成物の剛性、耐熱性及び耐熱膨張性などの物性の向上がほとんど認められない。逆に、60質量%を超えると、比重の増加が無視できなくなるばかりでなく、コスト面でも不利となり、オレフィン系樹脂(A)の低コスト、低比重といった特長が損なわれる。また衝撃強度の低下も無視できないものとなる。一般に、ポリマーに充填材を大量に配合すると衝撃強度が減少するが、本発明の樹脂組成物はナノオーダーの充填材を用い、かつ充填材とポリマー間の相互作用が大きいので、衝撃強度の低下は実用上小さいが、60質量%を超えるとこれが無視できなくなる。

#### 【0039】

本発明におけるオレフィン系樹脂(A)とは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ノルボルネン樹脂に代表される脂環式ポリオレフィン、およびこれらの共重合体、エチレン/プロピレングムに代表されるゴム成分との共重合体もしくはブレンド品などに、極性基を導入したものを指す。本発明においてはこれらオレフィン系樹脂の何れを用いてもよいが、コスト、汎用性、入手のし易さなどから、ポリプロピレン、ポリエチレン、若しくはポリプロピレンとポリエチレンの共重合体でかつ極性基を有するもの；またはポリプロピレン、ポリエチレン、若しくはポリプロピレンとポリエチレン共重合体のいずれか1種ををゴム変性したものでかつ極性基を有するものが特に好ましい。尚、本発明におけるオレフィン系樹脂(A)に、非晶性のポリプロピレン、ポリメチルペンテン、脂環式ポリオレフィンなどの透明性の高いオレフィン系樹脂に極性基を導入したものを選択し、かつ酸化化合物(B)の長径を可視光波長である380nm以下とすることで、剛性、耐熱性、耐熱膨張性ととともに、透明性にも優れた樹脂組成物を得ることができる。また、本発明において、オレフィン系樹脂

(A)は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

#### 【0040】

本発明におけるオレフィン系樹脂(A)の有する極性基は、前述の充填材とポリマー間の相互作用向上のために必須のもので、前述した酸化化合物(B)の極性基と水素結合、イオン結合、共有結合などの化学的結合を生じ、相互作用を向上する。また、この相互作用により、分散性も相乗的に向上する。ここで、極性基とは、前述

した酸化化合物(B)の極性基と化学的結合を生じるものであれば特に限定はされないが、相互作用の大きさ、樹脂組成物の物性のバランス、極性基の導入のし易さ、入手の容易さなどの理由から、無水ジカルボキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、水酸基などが好ましく挙げられる。この際、オレフィン系樹脂(A)の有する極性基は、単独で存在してあるいは2種以上が共存してもいずれでもよい。ここで、無水ジカルボキシル基とは、隣接する2つのカルボキシル基が脱水縮合して無水化した基を指す。

#### 【0041】

オレフィン系樹脂に極性基を導入して本発明によるオレフィン系樹脂(A)とする方法は特に限定されないが、例えば、所望の極性基を有する不飽和単量体を、重合開始剤などとともにオレフィン系樹脂に加え共重合させる方法が挙げられる。共重合の形態としてはランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合などいずれでもよい。尚、極性基をホモポリマー中の全ての分子に導入してオレフィン系樹脂(A)としてもよいし、もしくは極性基を導入したオレフィン系ポリマーを極性基を持たないホモポリマーにブレンドしオレフィン系樹脂(A)としてもよい。後者の方法は、市販の極性基が予め導入されたオレフィン系ポリマーを、ブレンドなどを用いてホモポリマーにブレンドすることで実現できるため、より簡便な方法といえ好ましい。この際、極性基は、後述する極性基濃度の範囲で存在することが好ましい。上記方法において、極性基を有する不飽和単量体の具体的な例としては、無水ジカルボキシル基を有するものとしては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、及び無水メチルマレイン酸などが；カルボキシル基を有するものとしては、マレイン酸、イタコン酸、メチルマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、及びイソクロトン酸などが；カルボニル基を有するものとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、及びメタクリル酸エチルなどが；エポキシ基を有するものとしては、アクリル酸グリシジル、及びメタクリル酸グリシジルなどが；アミノ基を有するものとしては、メタクリル酸アミノエチル、及びメタクリル酸ジエチルアミノエチルなどが；アミド基を有するものとしては、アクリルアミド、及びメタクリルアミドなどが；水酸基を有するものとしては、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、及びアリアルアルコールなどが、それぞれ、挙げられる。

#### 【0042】

本発明において、極性基を導入したポリマー及び極性基を持たないポリマーの添加量は、特に制限されるものではないが、好ましくは、オレフィン系樹脂(A)に含まれる極性基の濃度が、その極性基を含む不飽和単量体換算で、オレフィン系樹脂(A)に対する重量分率として

表わされる場合において、好ましくは 0.001~10 質量%、より好ましくは 0.002~5 質量%の範囲となるような量であることが好ましい。ここで、「その極性基を含む不飽和単量体換算」とは、上述のように所望の極性基をこれを有する不飽和単量体を共重合させて導入すると仮定し、所望の極性基を導入するために用いたその不飽和単量体の分子量を用いて濃度を求めることを意味する。0.001 質量%未満では、上述した酸化化合物 (B) の極性基との相互作用点が少なく、均一分散性も低下し、十分な物性が得られない。また、10 質量%を超えると、吸湿性が大きくなり、耐久性や寸法安定性といった物性に悪影響を及ぼすばかりでなく、ホモポリマーに比べ製造コストが高くなり、コスト的にも不利となる。

#### 【0043】

なお、本発明の樹脂組成物は、オレフィン系樹脂 (A) 及び酸化化合物 (B) を必須成分として、これら以外に、必要に応じて様々な添加剤、例えば帯電防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、着色剤などを含んでもよい。

#### 【0044】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を単独であるいは組み合わせで使用できる。例えばオレフィン系樹脂 (A) を適当な溶剤に溶解し、これに酸化化合物 (B) を加え十分攪拌した後、溶剤を除去する方法が使用できる。より均一分散性を向上するためには、下記の 2 つの製造方法のいずれかが好ましく使用される。

#### 【0045】

第一の方法は、オレフィン系樹脂 (A) を、酸化化合物 (B) を溶媒 (S) に均一分散した溶液 (C) と、接触させながら混練した後、溶媒 (S) を除去する製造方法である。したがって、本発明の第二は、極性基を有するオレフィン系樹脂 (A) を、表面に極性基および一部疎水基を有する酸化化合物 (B) を溶媒 (S) に均一分散した溶液 (C) と、接触させながら混練した後、該溶媒 (S) を除去することを含むことを特徴とする、樹脂組成物の製造方法である。本方法によると、酸化化合物

(B) は、混練前に予め溶媒 (S) に均一分散した状態であり、この状態を維持したままオレフィン系樹脂

(A) に混練されるため、生成する樹脂組成物でも良好な均一分散性が得られる。従来の技術の項で取り上げた層状クレイは溶媒に溶解しても、膨潤し層間距離が拡大はするものの、完全な剥離は困難であり、混練前の段階ではナノオーダーの充填材が凝集した状態に近いものである。このため、均一分散性の大小はその後の混練工程に大きく左右されることになる。これに対して、本発明の方法によると、このような問題が生じずに、酸化化合物 (B) がオレフィン系樹脂 (A) 中に均一に分散でき、これにより樹脂組成物に剛性、耐熱性及び耐熱膨張

性などの物性が付与される。

#### 【0046】

ここで、オレフィン系樹脂 (A) と溶液 (C) を接触する際の温度は、オレフィン系樹脂 (A) の熔融温度付近が好ましく、より好ましくはオレフィン系樹脂 (A) の熔融温度から 20℃低い温度 (即ち、オレフィン系樹脂 (A) の熔融温度-20℃) からオレフィン系樹脂 (A) の分解開始温度の範囲である。オレフィン系樹脂 (A) の熔融温度から 20℃低い温度 (オレフィン系樹脂 (A) の熔融温度-20℃) 未満の温度で接触させると、オレフィン系樹脂 (A) と溶液 (C) との混合が不十分になり、均一分散が十分行なわれない場合がある。尚、混練に用いる装置は特に限定されず、単軸や二軸の押出し機やオートクレーブを用いて行なえるが、均一分散性の面から二軸押出し機が特に好ましく、溶液 (C) を加圧添加できるポンプと添加口、また溶媒 (S) を除去できるベントを備えたものが特に好ましい。

#### 【0047】

上記第一の方法で用いられる溶媒 (S) は、酸化化合物 (B) を均一分散し得るものなら特に限定されず、単一溶媒でもあるいは混合溶媒でもよいが、80 質量%以上が水であることがより好ましい。水の存在量が 80 質量%未満である場合、つまり水以外の溶媒 (好ましくは有機溶媒) が 20 質量%以上存在すると、混練設備の防爆対策や局所排気設備、溶媒回収設備が必要になり、また混練後の溶媒の除去にも多大な労力を伴うことになる。水以外の他の溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒といった極性有機溶媒が好ましく挙げられる。

#### 【0048】

上記第一の方法で用いられる溶液 (C) に含まれる酸化化合物 (B) の濃度は、重量分率で、1~70 質量%、より好ましくは 10~50 質量%の範囲が好ましい。この際、酸化化合物 (B) の濃度が 1 質量%未満では、樹脂組成物に対する酸化化合物 (B) の所望の配合量を得るために大量の溶液 (C) が必要となり、混練時間や装置長の増大を招き、また混練後の脱気にも長時間を要するため、工数的にもコスト的にも好ましくない。また、70 質量%を超えると、溶媒 (S) への酸化化合物 (B) の均一分散がしづらくなり、また均一分散できたとしても再凝集し易くなる恐れがある。

#### 【0049】

次に、第二の方法としては、オレフィン系樹脂 (A) を、酸化化合物 (B) を溶媒 (S) に均一分散した溶液 (C) および超臨界流体 (D) と、接触させながら混練した後、溶媒 (S) 及び超臨界流体 (D) を除去する製造方法があり、本方法は、第一の方法に超臨界流体 (D) を加えた方法である。したがって、本発明の第三

は、極性基を有するオレフィン系樹脂 (A) を、表面に極性基および一部疎水基を有する酸化化合物 (B) を溶媒 (S) に均一分散した溶液 (C) および超臨界流体

(D) と、接触させながら混練した後、該溶媒 (S) と超臨界流体 (D) とを除去することを含むことを特徴とする、樹脂組成物の製造方法である。なお、下記説明において、特記しない限り、溶媒 (S) や溶媒 (C) における酸化化合物 (B) の濃度などは、上記第一の方法における説明と同様であるため、ここでは、説明を省略する。

#### 【0050】

上記第二の方法において、超臨界流体とは、物質ごとに特有の臨界圧力： $P_c$  および臨界温度： $T_c$  を越えた領域で存在する、気体や液体と異なる、もしくは双方の性質を併せ持つ分子集合体である。超臨界流体の特徴の一つとしては、高拡散性、高溶解性（高可塑性）が挙げられ、また両親媒性的な挙動を示すため、第一の方法に超臨界流体を加えることで、オレフィン系樹脂 (A) と酸化化合物 (B) の相溶性がより向上し、酸化化合物

(B) の均一分散性がさらに向上できるという利点がある。尚、理論的な詳細は未だ解明されていないが、本発明のように超臨界流体 (D) と溶媒 (S) を併せて用いることにより、エントレーナ効果が発現し、超臨界流体 (D) を単独で用いた場合より酸化化合物 (B) の均一分散性は向上する。また、超臨界流体は、特開平 11-181087 号公報などに記載されているように溶媒の乾燥にも効果的であり、後工程なしで樹脂組成物中から溶媒 (S) をほぼ完全に除去可能である点も特筆される。

#### 【0051】

第二の製造方法で用いられる超臨界流体 (D) としては、特に制限されず、特開平 11-181087 号公報などに記載される公知の超臨界流体が使用できる。具体的には、二酸化炭素、水、窒素、窒素酸化物、アンモニア、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ジメチルブタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエン、ハロゲン化炭化水素類等の超臨界流体が挙げられる。これらのうち、作業性や安全性、臨界温度： $T_c$  が樹脂の熔融温度や分解開始温度より低く、かつ混練後に脱気する際も作業環境にできるだけ優しく、低コストである点を考慮すると、超臨界二酸化炭素が最も好ましい。

#### 【0052】

また、本発明において、オレフィン系樹脂 (A) と、溶液 (C) 及び超臨界流体 (D) とを接触する際の温度は、第一の製造方法と同様、オレフィン系樹脂 (A) の熔融温度付近が好ましく、より好ましくはオレフィン系樹脂 (A) の熔融温度から 50℃ 低い温度（即ち、オレフィン系樹脂 (A) の熔融温度 - 50℃）からオレフィ

ン系樹脂 (A) の分解開始温度の範囲である。但し、上述の通り、温度  $t$  は、臨界温度： $T_c$  以上であることが必須である。この際、オレフィン系樹脂 (A) の熔融温度から 50℃ 低い温度（オレフィン系樹脂 (A) の熔融温度 - 50℃）未満の温度で接触させると、オレフィン系樹脂 (A) と溶液 (C) 及び超臨界流体 (D) との混合が不十分になり、均一分散が十分行なわれない場合がある。

#### 【0053】

10 上記第二の方法において、超臨界流体 (D) の導入量は、オレフィン系樹脂 (A) と酸化化合物 (B) の相溶性がより向上でき、酸化化合物 (B) の均一分散性がさらに向上できるような量であれば特に制限されないが、好ましくは、オレフィン系樹脂 (A) に対して、1~20 質量%の範囲である。この際、超臨界流体 (D) の導入量が 1 質量%未満であると、均一分散性が不十分である場合があり、逆に、20 質量%を超えると、せん断応力が低下し均一分散性が低下する場合がある。なお、本発明において、溶液 (C) 及び超臨界流体 (D) の添加順序は、特に限定されず、溶液 (C) 及び超臨界流体 (D) を同時にオレフィン系樹脂 (A) に添加・混練しても、あるいは溶液 (C) をまずオレフィン系樹脂 (A) に添加・混練した後、超臨界流体 (D) をさらに添加・混練しても、あるいは超臨界流体 (D) をまずオレフィン系樹脂 (A) に添加・混練した後、溶液 (C) をさらに添加・混練しても、いずれでもよい。

#### 【0054】

30 第二の製造方法で用いる溶液 (C) に含まれる酸化化合物 (B) の濃度、溶媒 (S) については第一の製造方法と同様である。但し、溶媒 (S) については上述したエントレーナ効果の面から、20 質量%以下の範囲は変わらないが、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒といった極性有機溶媒を、第一の製造方法に比べ、積極的に用いることも効果的である。

#### 【0055】

40 第二の製造方法で用いる装置は特に制限されないが、第一の製造方法で示した溶液 (C) の加圧添加口とベントを備えた二軸押し出し機に、さらに超臨界流体 (D) の加圧添加口を設けたものが好ましい。尚、溶液 (C) と超臨界流体 (D) の添加の順序については特に限定されず、装置のレイアウトや規模で決定すればよい。

#### 【0056】

50 本発明の樹脂組成物は、剛性、耐熱性、耐熱膨張性に優れ、また前述のように非晶性ポリオレフィン系樹脂を用いた場合には透明性にも優れるため、これらの機能が要求される部材に好適であり、例えば、内装材では計器盤の透明カバーならびに外装材では窓ガラス（ウィンドウ）やヘッドランプ、サンルーフ及びコンビネーション

ランプカバー類などの、自動車や家電そして住宅に用いられる透明部材・備品に適している。特に、本発明の樹脂組成物は、軽量化と成形の自由度が要求される無機ガラス代替用途としての樹脂製ウィンドウ（特に、熱線付き樹脂製ウィンドウ）；車両用内外装部品成形体及び車両用外板；樹脂製ワイパーシステム；樹脂製ドアミラーステイ；樹脂製ピラー；樹脂成形体；樹脂製ミラー；樹脂製ランプリフレクター；樹脂製エンジンルーム内カバー及びケース；樹脂製冷却装置部品；大気と連通した中空構造および／または密閉された中空構造を有する樹脂一体成形体；一の部品に異なる２種以上の機能が付与される一体成形部品；可動部と非可動部を有する成形体；ならびに炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器で、その効果を有効に発揮できる。

#### 【0057】

すなわち、請求項 16～35、39～45は、本発明に係わる樹脂組成物の用途に関するものである。

#### 【0058】

以下、本発明に係わる樹脂組成物の用途について詳述する。

#### 【0059】

本発明の第四は、上記記載の本発明の樹脂組成物を用いた車両用内外装部品成形体及び車両用外板である。また、本発明の第五は、上記記載の本発明の樹脂組成物を用いた樹脂ウィンドウである。

#### 【0060】

本発明の樹脂組成物は、剛性、耐熱性、耐熱膨張性に優れ、また前述のように非晶性ポリオレフィン系樹脂を用いた場合には透明性にも優れるため、樹脂ウィンドウ、さらには車両用の外装部品や車両用外板の用途に好適である。例えば、図 1 で示すような、ドアモール 1、ドアミラーのフレーム枠 2、ホイールキャップ 3、スポイラー 4、バンパー 5、ウィンカーレンズ 6、ピラーガーニッシュ 7、リアフィニッシャー 8、ヘッドランプカバー（図示せず）等の車両用外装部品成形体、図 2 a、図 2 b で示すような、フロントフェンダー 21、ドアパネル 22、ルーフパネル 23、フードパネル 24、トランクリッド 25、バックドアパネル（図示せず）等の車両用外板が挙げられる。また、例えば、図 3 で示すような、車両のフロントガラス（図示せず）、サイドガラス 31、リアガラス 32 等に適用できる。前述したように本発明では、顔料などの着色剤を樹脂組成物に混練したり、着色フィルムをインサートしたり、塗装するなどして所望の色調の部品を得ることが可能である。また、車両用途以外でも剛性、耐熱性、耐熱膨張性などを求められる用途、例えば建築物や鉄道車両の内外装材、電気・電子製品の筐体などにも使用できる。

#### 【0061】

このような車両用部品や建築用内外装材などを含む各種部材の製造方法としては、射出成形、真空圧空成形、加

熱圧縮成形、ブロー成形などを部品に合わせて適宜選択すればよい。一般的なガラス繊維強化樹脂は、せん断応力を繰り返し受けることによってガラス繊維が壊れるためにその物性が徐々に低下しリサイクル性も低いが、本発明の樹脂組成物は前述のようにナノオーダーの酸化化合物（B）を用いているため、せん断応力を受けにくく、物性の低下を抑えることができる。

#### 【0062】

本発明の第六は、本発明の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂製ワイパーシステム、樹脂製ドアミラーステイ、樹脂製ピラーである。本発明の樹脂組成物は、剛性、耐熱性、耐熱膨張性に優れ、また前述のように非晶性ポリオレフィン系樹脂を用いた場合透明性にも優れるため、例えば樹脂製ワイパーシステム、樹脂製ドアミラーステイ、樹脂製ピラーなどのような視界の向上が要求される部品の用途に好適である。

#### 【0063】

従来のワイパーシステムは、黒色塗装仕上げの鋼鉄と黒色のゴムで構成され、低速作動時に視界が妨げられるという課題があった。また、従来のドアミラーステイは、外板と同色もしくは黒色塗装仕上げの樹脂製であり、右左折時の視界が妨げられるという課題があった。また、従来のピラーは鋼鉄製であり、フロントピラー、センターピラーは通常走行時や右左折時、リアピラーは後方移動時や後方確認時に視界が妨げられるという課題があった。これらの部品に透明な樹脂材料を使用できれば視界は向上するが、高い剛性や耐熱性、加熱時／成形時の寸法安定性も要求されることから、従来の透明樹脂材料では実現が難しかった。これに対して、本発明の樹脂組成物は、高い剛性、耐熱性、耐熱膨張性を有し、前述のように非晶性ポリオレフィン系樹脂を用いた場合透明性にも優れるため、本発明の樹脂組成物を前述の部品に用いることで、これらの課題が解決可能となり、透明な上記部品が得られることが判明した。また、これらの部品の透明化は視界向上だけでなく、意匠性の向上にも寄与できると期待される。

#### 【0064】

一例として図 4 にワイパーシステムの模式図を示す。ワイパーシステムは、ワイパーアーム 41 とワイパーブレード 42 から構成され、ワイパーアーム固定用ナット穴 45 を中心として半弧を描くように作動する。ワイパーブレード 42 は、一般に弾性を有する支持部分 43 と軟らかいゴム部分 44 とから構成され、本発明のワイパーシステムにおいては、ワイパーアーム、ワイパーブレード、ワイパーブレード支持部分の少なくとも 1 つに本発明の樹脂組成物を透明材として用いたものである。なお、本発明のワイパーシステムにおいては、該ゴム部分として耐久性が高く比較的透明性の高いシリコンゴム等を用いることが好ましい。また、ワイパーブレードの支持部分として、本発明の樹脂組成物に適量のアクリルゴ

ム成分を加えた樹脂組成物を用いて調製してもよい。ワイパーブレードの支持部分に適度な弾性を与えることができるからである。このような樹脂組成物としては、例えば、本発明の樹脂組成物 100 質量部に対して、エチルアクリレートもしくはブチルアクリレートを主成分としたコポリマーのアクリルゴム（例えば、日本ゼオン（株）製、Nipol AR31、AR32）を 0.5 ～ 30 質量部添加したものが挙げられる。

#### 【0065】

本発明のドアミラーステイや樹脂製ピラーとしては、本発明の樹脂組成物を透明材としてドアミラーステイやピラーに成形したもの他、本発明の樹脂組成物を他の樹脂と積層した多層積層体で構成してもよい。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けたものである。多層積層体とすることで、本発明の樹脂組成物以外の他の付加機能を付加することができる。多層積層体を用いる場合の各層の厚さは、最終的な成形品の厚さと積層数から至適な厚さを選択することができる。このような多層積層体とする場合の他の樹脂としては、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートが代表的な例として挙げられる。なお、該多層積層体として、前記した積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を用いた本発明の熱可塑性樹脂積層体を使用することもできる。本発明の樹脂組成物や上記多層積層体を用いてワイパーシステム、ドアミラーステイや樹脂製ピラーを製造する方法は特に限定されない。また、ドアミラーステイやピラーを単独の部品としても成形する他、ドアミラーステイやピラーとして使用できるのであれば、例えば後記する一体成形体の製造方法等によって、ドアミラーステイとフロントピラーや各ピラーと樹脂ルーフパネルとの一体成形体とすることもできる。

#### 【0066】

本発明の第七は、透明部と不透明部を有する樹脂成形体であって、少なくとも透明部が上記樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする樹脂成形体である。本発明の樹脂組成物は、剛性、耐熱性、耐熱膨張性に優れ、また前述のように非晶性ポリオレフィン系樹脂を用いた場合透明性にも優れ、さらにオレフィン系樹脂は元来耐薬品性に優れた樹脂であるため、透明部と不透明部とを有し、これらを一体に成形した樹脂成形体の用途にも好適に使用できる。このような樹脂成形体を、自動車部品を例に説明する。

#### 【0067】

自動車には、各種ランプ類やカバー、ガラスなどの透明な部品と、外板や各種内装部品のような不透明な部品が混在している。これらの部品にはそれぞれ透明性、剛性、耐熱性、低線膨張率、耐薬品性など、異なる様々な

特性が要求されるため、従来の樹脂材料ではこれら透明な部品と不透明な部品との一体化は難しかった。しかしながら、本発明の樹脂組成物は、射出成形、真空圧空成形などによって容易に成形できるため、本発明の樹脂組成物を透明材として使用して、高剛性、高耐熱性、低線膨張率、高耐薬品性を確保しつつ、透明な部分と不透明な部分とを一体成形させ、部品点数及び工程数の削減、部品重量を低下させることができる。また、透明部と不透明部の一体形成により、従来分割されていた外形線が一つの連続するラインで形成できるため、部品外観の向上が図れる。

#### 【0068】

より具体的には、透明性を必要とするヘッドランプはその周囲に存在するバンパ、フロントグリル、フェンダ、フードといった不透明の別の部品と接している。これらを一体成形すると部品点数の削減が可能となり、一体化された部品を組み付ければよい。そのため、組み立て時の工程数も削減できる。特に、本発明の樹脂組成物は耐熱性に優れるため、ランプの熱源が近く樹脂が溶融するなどの問題もない。従来のヘッドランプはポリカーボネート樹脂製でできているため耐光性が低く、太陽光に暴露されると黄変するため表層コーティングが必要であった。しかしながら、本発明の樹脂組成物を用いるとこのような問題も解決される。

#### 【0069】

このような樹脂組成物の製造方法としては特に制限されるものではない。例えば、透明性が必要とされる部品として自動車用ガラスがあり、この自動車用ガラスには、ドアに付属するサイドガラス、バックドアガラス、リアフェンダーとルーフに接着してあるリアクォーターガラス、リアガラス等と称されている。サイドガラスやバックドアガラスは、ドアアウターとドアインナーとの間にガラスが配置される構造である。予めドアアウターとドアインナーとを用いて内部に中空部を形成させ、該中空部に本発明の樹脂組成物を流し込むことで、ドアアウター・ドアインナー・ガラスを一体に成形することができる。同様に、ピラー・ガーニッシュとリアクォーターガラスとを一体化することもできる。本発明の樹脂成形体を図5で示すが、上記ピラー・ガーニッシュとリアクォーターガラスとを一体化した樹脂成形体に限らず、ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体51、ピラー・ガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体52、ルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体53、バックドア・ガラス一体樹脂成形体54、ドア・ガラス一体樹脂成形体55等がある。なお、ドアロックやワイパーモーター等は後工程で部品の中空部に設置すればよい。

#### 【0070】

更に、自動車用内装材としてインストルメントパネルの場合には、従来から、計器類、その透明なカバー、クラ

本発明の樹脂組成物を用いて透明樹脂部と不透明樹脂部とを一体で成形すると、予めインストールパネル61と計器類のカバー62との一体化によってインストールパネルに数種の部品を集約させ、部品点数を削減しかつ軽量化を図ることができる。図6にこのようなインストールパネルの模式図を示す。

#### 【0071】

また、本発明の樹脂組成物の透明かつ高強度・高剛性の特徴を利用して、樹脂成形体の一部が透明部であり他の部分が不透明である、高強度・高剛性を保持した部材とすることもできる。例えば、ルーフの一部に本発明の樹脂組成物を用いると該部分を透明にすることができ、ガラス製サンルーフを設けなくとも透明なルーフとすることができる。なお、上記樹脂成形体において、不透明部は着色していてもよい。

#### 【0072】

本発明における透明部と不透明部とを有する樹脂成形体において、着色した不透明部の樹脂成形体を得るには、着色した原料樹脂を用いる方法、不透明部に塗装または印刷して着色する方法、または不透明樹脂として着色シートを使用する方法等がある。

#### 【0073】

着色した原料樹脂の調製方法としては、原料樹脂に予め顔料を分散させておく方法の他、原料樹脂ペレットと顔料ペレットを同時に熔融・混練させ、射出成形機を用いて金型内に射出して着色樹脂を得る方法がある。該着色樹脂を用いて本発明の樹脂成形体を製造するには、続いて金型を開き、または熔融樹脂通過経路を新たに作り、別のシリンダを用いて金型の空隙部に透明熔融樹脂を射出すればよい。これによって透明部と着色した不透明部とを有する樹脂成形体を製造することができる。なお、不透明樹脂を先に射出するか透明樹脂を先に射出するかはどちらでも良い。

#### 【0074】

塗装または印刷により着色した不透明部を形成するには、予め透明樹脂を熔融して目的の樹脂成形体を形成し、その後該樹脂成形体の表面または裏面から塗装または印刷を施して着色および不透明性を確保する方法である。熔融樹脂の賦形前に塗装または印刷を施し、その後賦形することもできる。

#### 【0075】

不透明樹脂として着色シートを使用する場合には、予め着色された不透明シートを予備賦形しておき金型内に配置し、続いて熔融透明樹脂を金型内に注入し、樹脂を冷却固化させ、その後に金型より取り出せば、本発明の樹脂成形体を得ることができる。

#### 【0076】

また、上記方法によれば、例えばルーフ・フェンダ・ガラス一体樹脂成形体として、ガラス部が透明部であり、ルーフとフェンダとが不透明である樹脂成形体に限られ

ず、ガラスの上部とルーフの一部が透明部であり、フェンダとガラスおよびルーフの残部が不透明の樹脂成形体とすることもできる。

#### 【0077】

更に、本発明の透明部と不透明部とが一体成形された樹脂成形体は、本発明の樹脂組成物と顔料とによって構成できるが、本発明の樹脂組成物と他の樹脂とを積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。このように多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。なお、多層を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さは、樹脂成形体の用途に応じて適宜選択することができる。

#### 【0078】

本発明の第八は、本発明の樹脂組成物を含んで成ることを特徴とする熱線付き樹脂製ウィンドウ、樹脂製ミラー、樹脂製ランプリフレクター、樹脂製エンジンルーム内カバーおよびケース、樹脂製冷却装置部品である。

#### 【0079】

本発明の樹脂組成物は、剛性、耐熱性、耐熱膨張性に優れ、また前述のように非晶性ポリオレフィン系樹脂を用いた場合透明性にも優れ、さらにオレフィン系樹脂は元来耐薬品性に優れた樹脂であるため、例えば樹脂製ウィンドウや樹脂製ミラー、ランプリフレクター、エンジンルーム内カバーおよびケース等の部品の用途に好適であり、部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。更に本発明の樹脂組成物を透明材として用いることで、透明性が要求される部品の材料代替が可能になり、防曇性や視界の向上が図られる。

#### 【0080】

例えば、図7に示すリアウィンドウ73、ドアウィンドウ72、フロントウィンドウ71などの樹脂製ウィンドウは、防曇機能を付与するため成形体の内部や表面に加熱可能な熱線ヒータを設けることがある。従来の透明樹脂材料を用いた場合には、熱線ヒータによる樹脂材料の耐熱性や熱膨張が課題となるが、本発明の樹脂組成物を用いるとこれらの問題がない。また、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するので、フロントウィンドウ71、ドアウィンドウ72、リヤウィンドウ73等の大型部品に応用可能で軽量化することができる。なお、熱線ヒータの形成方法としては、例えばフィルム化された熱線部をインサート成形する方法や、室内側表面に熱線部を蒸着・塗布・印刷法等により形成する方法等が挙げられる。また、本発明の透明樹脂を用いて樹脂製サイドミラー74（図7参照）を製造すると、従来のガラスや透明樹脂を用いた場合に比べ軽量化ができ、これに熱線ヒータを設ければ防曇機能を付与することも可能になる。図



7に示したサイドミラー以外にも車室内のルームミラー等にも適用可能である。

#### 【0081】

また、図8に自動車ランプの横断面図を示す。車体側基体81に固定されたアウト部材82の内部にリフレクター83が配置され、該リフレクターにはバルブ84と光軸調整器85が連結し、該アウト部材にはさらにアウトレンズ86が嵌合されている。従来の樹脂材料を用いてリフレクターを構成すると、耐熱性・線膨張率・線膨張異方性に劣る場合があったが、本発明の樹脂組成物を用いるとこれらの問題が解決できる。特に、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するため軽量で高耐熱性が確保でき、かつ寸法安定性と表面平滑性に優れるランプリフレクターとでき、ヘッドランプ、フォグランプ、リアコンビランプ等のリフレクター、またはヘッドランプのサブリフレクター等に好適に使用できる。尚、反射部の形成方法としては、例えば該部材を製造する際に反射膜部をインサート成形する方法や、該部材を射出成形・プレス成形により成形後に、反射部に蒸着膜を形成させる方法等がある。

#### 【0082】

また、本発明の樹脂組成物を使用して、エンジンルーム内カバーおよびケースに応用することができる。エンジンルーム内を図9および図10に示す。本発明の樹脂組成物は透明性、耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れるため、温度条件の厳しいエンジンルーム内において使用可能で、かつ軽量な部品とすることができる。このような部品として、例えばラジエーター91、冷却液リザーブタンク92、ウォッシュータンクインレット93、電気部品ハウジング94、ブレーキオイルタンク95、シリンダーヘッドカバー96、エンジンボディー101、タイミングチェーン102、ガスケット103、フロントチェーンケース104などがある。しかも、本発明の樹脂組成物は透明であるため、上記ウォッシュータンクインレット、電気部品ハウジング、ブレーキオイルタンク、シリンダーヘッドカバー、タイミングベルトカバー等のタンクあるいはカバー内の視認性を向上させることができる。

#### 【0083】

本発明の樹脂組成物は、耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れたより軽量な部品とすることができることから、自動車エンジンルーム内で冷却水との接触下で使用される部品用途に好適に使用される。このような樹脂製冷却装置部品を図11、12に示す。例えば、図11に示すウォーターパイプ111、Oリング112、ウォーターポンプハウジング113、ウォーターポンプインペラ114、ウォーターポンプ115、ウォーターポンプブリー116、図12に示すウォーターパイプ121、サーモスタットハウジング122、サーモスタット123、ウォーターインレット124等のラジエータータンクの

トップおよびベースなどのラジエータータンク部品、バルブなどの部品が挙げられる。該樹脂組成物を使用すると軽量化、耐薬品性向上、燃費向上が図られるため、その実用価値が高い。

#### 【0084】

なお、本発明の上記各部品は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、例えば本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。なお、各層を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さなどは、使用目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0085】

本発明の第九は、上記樹脂組成物を含んで成る、大気と連通した中空構造および／あるいは密閉された中空構造を有することを特徴とする樹脂一体成形体である。上記のように、本発明の樹脂組成物は、剛性、耐熱性、耐熱膨張性に優れ、また前述のように非晶性ポリオレフィン系樹脂を用いた場合透明性にも優れるため、例えば、ドアやルーフ、フード等のような中空構造を有する部品の用途に好適である。

#### 【0086】

自動車の外板および内外装部品は、鋼板と樹脂パネルより構成され、かつ部品内部に補機等を装着する中空構造を有している部品が多い。例えば、側面ドアおよびバックドアは、外側および内側を鋼板で中空構造を構成し、塗装を経て組み立て工程で内側鋼板に樹脂パネルを取り付け、中空構造内に各種補機等を取り付けている。また、ルーフ、フード、トランクリッド、バックドア等は、外板および補強レインホース等を鋼板で構成し、塗装後に内側に樹脂部品を取り付けている。これらの中空構造を有する部品は大型であり、剛性や寸法安定性も要求されるため、従来の樹脂材料では一体成形が難しかった。しかしながら、高剛性、低熱膨張率、低熱収縮率を有する本発明の樹脂組成物を使用すると一体成形が可能となり、これらの部品の部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。

#### 【0087】

本発明の樹脂一体成形体は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、例えば本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このような多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないよ

うな付加機能をも付与することが可能となる。多層積層体を構成する他の樹脂の種類や各層の厚さなどは、使用目的に応じて適宜選択することができる。なお、該多層積層体として、前記した積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を用いた本発明の熱可塑性樹脂積層体を使用することもできる。

#### 【0088】

本発明の樹脂一体成形体は、最表面層に表皮材、意匠印刷層等の加飾層を設けることで意匠性、触感、質感を高め商品性を向上することができるため、一体成形体の最表面層が加飾材で構成されることが好ましい。例えば、起毛シート、エンボス紋様シート、レーザー紋様シート、木目調シート等の表皮材を最表面層に設けた成形体は、ルーフ室内側、ピラーガーニッシュ類、インストルメントパネル等に用いることができる。前述の多層積層体を用いた場合には、意匠印刷層はその中間層に設けてもよく、表層を透明材とすることで光沢感、深み感を高めることができる。

#### 【0089】

本発明の中空構造を有する一体成形体において、中空構造は、気体、液体若しくは固体またはこれらの混合物が充填、封入されることが好ましい。断熱性能、遮音性能を向上させることができるからである。充填、封入される材料は、特に制限されず、公知の充填・封入材が使用できるが、例えば、透明性が要求される場合には、窒素、アルゴン、二酸化炭素、空気等の気体が好ましく、透明性が要求されない場合には、前述の気体の他、封入時の加熱で液状を示しかつ封入後の常温では固体状になるパラフィン、ワックス等が好ましい。上記封入材により、夏期には車室内から冷熱の逃げ、外気の高熱の侵入を、冬期には温熱の逃げ、外気の冷熱の侵入を抑制し快適な車室内環境を維持できる。また二重壁で内に中空部を有する構造により、外部からの騒音エネルギーを緩和、あるいは吸収し静粛な車室内環境を達成できる。また、フードに本発明の樹脂一体成形体を適用することでエンジンルームからの放射音、放射熱を低減できる。

#### 【0090】

本発明の中空構造を有する一体成形体の製造方法は、特に限定されず、公知の方法が適用できるが、例えば、一般的な真空圧空成形法、射出成形法、ブロー成形法、プレス成形法等を用いることができる、また、例えば、下記方法が好適に用いられる。

#### 【0091】

第一の方法としては、加圧流体導入経路を備えたホルダーに、2枚の本発明の樹脂組成物よりなる樹脂シートを固定し、公知の方法でホルダーをシールして2枚のシート間に密閉空間を形成する。各シートを荷重たわみ温度以上に加熱し、開放状態の金型に挿入した後に、軟化したシートの外周部を金型で押圧して溶着する。この際、外周部を溶着する前あるいは溶着しつつあるいは溶着し

た後に、好ましくは溶着する前あるいは溶着した後に、2枚のシート間の密閉空間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ／または拡張後、金型を閉状態にして成形体が冷却するまで加圧流体圧を保持し、これにより中空構造を形成する。好ましくは、真空引き孔を設けた金型を用い、シート拡張時に真空吸引を併用して、金型面とシートとの密着性を高める。真空吸引を用いることによって、得られる一体成形体の転写性を向上できる。すなわち、本発明の第十は、本発明の樹脂組成物を含んでなる樹脂シート2枚を加熱し、これを開状態の金型に挿入し、シート外周部を押圧し、外周部を溶着する前あるいは溶着した後にシート間に加圧流体を注入し、シートを拡張しつつ／または拡張した後に、金型を閉状態にし、加圧流体圧を保持し中空構造を形成する、本発明の樹脂一体成形体の製造方法である。

#### 【0092】

第二の方法としては、閉状態の金型内に溶融した本発明の樹脂組成物を充填しつつあるいは充填した後、金型を後退して、キャビティ容積を拡大しつつ溶融樹脂内部に加圧流体を注入し中空構造を形成する方法である。すなわち、本発明の第十一は、閉状態の金型内に溶融した本発明の樹脂組成物を充填しつつ／または充填後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する、本発明の樹脂一体成形体の製造方法である。

#### 【0093】

第三の方法としては、金型片面のキャビティ面に本発明の樹脂組成物よりなる樹脂シートを1枚インサートし、背面に溶融樹脂を充填しつつ、あるいは充填後に金型を後退しキャビティ容積を拡大しつつ溶融樹脂内部に加圧流体を注入し中空構造を形成する方法、あるいは2枚の樹脂シートを用い金型両面のキャビティ面にシートをインサートし、シート間に溶融樹脂を充填しキャビティ容積を拡大し加圧流体を注入し中空構造を形成する方法である。すなわち、本発明の第十二は、開状態の金型キャビティ面に本発明の樹脂組成物を含んでなる樹脂シートを1枚もしくは2枚インサートし、金型を閉状態で2枚のシート間もしくは1枚のシート背面に溶融樹脂を充填しつつまたは充填した後、キャビティ容積を拡大しつつ加圧流体を溶融樹脂内に注入し中空構造を形成する、本発明の樹脂一体成形体の製造方法を提供するものである。

#### 【0094】

上記態様において、シートに充填される樹脂の種類は、本発明の樹脂組成物からなるシートと密着する樹脂であれば特に制限されないが、好ましくは、シートの樹脂組成物と接する樹脂種と同種の樹脂またはこれと溶解度パラメーター（SP値）が近いものが使用される。

#### 【0095】

本発明において、加圧流体としては、特に制限されず、樹

脂シートの成分等を考慮して公知の加圧流体から選択される。例えば、空気、窒素ガス等の気体、水やシリコンオイル等の液体などが好ましく使用される。

#### 【0096】

本発明の中空構造を有する樹脂一体成形体の適用部品としては、図13、14に示すように、例えばフード131、ドア132、バックドア133、ルーフ134、フェンダー135、ウィンドウ136、トランクリッド137、センターコンソールボックス141、ピラーガーニッシュ142、インストルメントパネル143、ヘッドライニング等を挙げることができる。これらの部品はインナー／アウターおよび付帯する部品やレインホース等を同時にかつ一体で成形でき、部品数の低減および工程数を短縮することができる。更に中空部に気体、液体、固体あるいはこれらの混合物を封入することで付加的な機能を付与することができる。例えばラードではレインホースとの一体化や遮音・遮熱機能の付与が可能であり、ルーフではヘッドライニングとの一体化や断熱・遮音機能の付与が可能であり、ドアやフェンダーではインナー／アウターの一体化が可能である。

#### 【0097】

本発明の第十三は、本発明の樹脂組成物を含んで成る、異なる機能を有する2種類以上の部品を統合することを可能にし、ひとつの部品に異なる2種類以上の機能が付与される一体成形部品である。ここに異なる機能とは、例えば、インストルメントパネルのような表示機能、エアコンダクトなどのような通風機能、ルーフレール等の固定機能などをいう。本発明の樹脂組成物は、上述のように多彩な機能を有するため、種々の機能の確保が期待される部材に応用することができ、これらを一体成形することで異なる機能を有する2種類以上の部品を統合し、ひとつの部品に2種類以上の機能が付与された一体成形部品とすることができる。これによって大型部品の一体化、いわゆるモジュール化やインテグレーション（統合化）に好適であり、高品質を維持しながら部品点数、工程数、重量の低減が可能になる。

#### 【0098】

例えば、大型内装部品である図15に示すインストルメントパネルは、現在、パネル部151とエアコンのエアダクトやケース152、クロスカービーム（ステアリングクロスメンバー）を別々に作り、これらを車の製造ラインで組み立てている。従来の樹脂材料でパネル部とエアコンのエアダクトやケースを一体成形しようとする、大型かつ複雑な形状の部品のため成形収縮によるヒケや歪み、熱時の膨張などが課題となるが、本発明の樹脂組成物を用いることでこのような課題が解決可能となる。また、本発明の樹脂組成物は高い剛性を有するので、このような一体成形により部品全体を構造体とすることが可能で、従来スチールが使用されているクロスカービーム（ステアリングクロスメンバー）を廃すること

が可能である。また本発明の樹脂組成物を用いることでスチールでは後付けする必要があったブラケット等も一体成形可能となる。また一体成形時に金型内に表皮材等の加飾材を投入しインサート成形することにより、加飾材との一体成形も可能になる。同様の効果は例えばドアに適用した場合でも得られる。現在のドアインナーパネルはスチール製が主で、ここにサイドウィンドウ用のガイドレールやレギュレータ、ドアロック、スピーカ等の各種部品が製造ラインで組み付けられる。本発明の樹脂組成物を用いることでドアインナーパネル、ガイドレール、スピーカハウジング等を一体成形することができる。

#### 【0099】

図16に本発明の一体成形部品の他の例を示す。図16に示すように、大型外装部品であるルーフレール161を例にすると、前述した本発明の樹脂組成物製のルーフパネル162との一体成形が可能となる。ルーフレールは重量がかかり温度的にも厳しい環境で使用されるため、従来の樹脂材料では特に剛性と耐熱性が課題となっていた。しかしながら、本発明の樹脂組成物を用いるとこのような課題が解決可能となる。同様の効果は例えばスポイラーに適用した場合でも得られ、前述した本発明の樹脂組成物製のトランクリッドとの一体成形が可能である。

#### 【0100】

図17に大型車体部品であるラジエーターコアを示す。現在フロントエンドモジュールとして樹脂製のラジエーターコアが世にでつつあるが、本発明の樹脂組成物を用いると、更に耐熱性、耐薬品性、剛性強度に優れたより軽量な部品とすることができ、ファンシュラウドやブラケット等も一体成形することができる。特に、本発明の樹脂組成物を用いると、ラジエーターのリザーバタンク、ヘッドランプカバー等の透明部を一体成形することができ、加えて、従来は別体であったバンパ補強材の一体化も可能となる。また、エンジンルーム内部部品であるエアクリーナーやスロットルチャンバー等を例にすると、耐熱性と耐薬品性に優れ低線膨張の本発明の樹脂組成物を用いることで、これらを一体化することができる。従来からこのような一体化は試みられているが、エンジンルーム内は高温かつオイル等の薬品による厳しい環境であり、従来の樹脂材料ではこの対策が課題となっているが、本発明の樹脂組成物を用いるとこのような課題が解決可能となる。同様の効果はインテークマニホールドやシリンダヘッドカバーに適用した場合でも得られ、前述の部品とともに一体成形することも可能である。

#### 【0101】

本発明の一体成形部品は、本発明の樹脂組成物のみでも構成できるが、本発明の樹脂組成物を他の樹脂材料と積層した多層積層体で構成することも可能である。このよ

うな多層積層体は少なくとも本発明の樹脂組成物から成る層を一層以上含んでいればよく、好ましくは積層体の最表面層と最下層、更に好ましくは中間層にも該樹脂組成物層を設けることができる。多層積層体とすることで本発明の樹脂組成物のみでは発現できないような付加機能をも付与することが可能となる。このような多層積層体として、上記熱可塑性樹脂積層体がある。

#### 【0102】

本発明の樹脂組成物は、剛性、耐熱性、耐熱膨張性に優れるため、一体成形部品とした場合には、例えばスロットルチャンバーのような可動部と非可動部を有する部品の用途に好適である。したがって、本発明の第十四は、本発明の樹脂組成物を含んで成る可動部と非可動部を有する成形体である。

#### 【0103】

自動車の吸排気系部品やエアコンユニット内には、可動部と非可動部を有する部品が多数用いられている。これらの部品は、主に空気などの気体の流れを制御するためのものであり、非可動部としての、気体を流路となる、即ち、流動気体を導入する筒状の部品（成形体）と、可動部としての、気体流動を制御する開閉可能な蓋から構成され、例えば、スロットルチャンバーやエアコンユニット内の各ドアが挙げられ、これらの部品では気密性が重要となる。また、特にエンジンルーム内の部品に適用する場合、耐熱性も要求されるため、この点も課題となった。しかし、低熱膨張率、低熱収縮率、高耐熱性を有する本発明の樹脂組成物を用いることで、これらの課題が解決可能となり、気密性に優れた部品とすることができる。更に本発明の樹脂組成物は高剛性なためこれらの部品の軽量化とそれによるレスポンスの向上が可能となる。

#### 【0104】

本発明の可動部と非可動部を有する成形体は、例えば射出成形法を用いて可動部と非可動部を別々に成形した後、これらを組み立ててもよいが、例えば二色成形法等の方法で可動部と非可動部を一体成形することが好ましい。気密性がより向上し、また工程数や部品数の低減が可能になるためである。図18に示すスロットルチャンバーを例に取ると、例えば次の方法で製造することができる。

#### 【0105】

スロットルチャンバーは、非可動部である筒状のチャンバー部181と可動部である開閉バルブ182および開閉バルブシャフト183とを有する。まず、二色成形用金型内に、開閉バルブ用金属製シャフトをセットし、次に円筒状のチャンバーを射出成形し、続いて円盤状の開閉バルブを成形するためにスライドコアを後退して円盤状の開閉バルブを射出成形する。このとき金属製シャフトと円盤状の開閉バルブが一体化される。本発明によれば、可動部が気体流動を制御する開閉蓋であり非可動部

は流動気体を導入する筒状成形品にも、好ましく応用することができる。

#### 【0106】

本発明の樹脂組成物は、炭化水素系燃料の遮断性、ガスバリア性、耐薬品性に優れるため、炭化水素系燃料を収納する部品または容器、炭化水素系燃料を収納する部品または容器、例えば、燃料タンク等の炭化水素系燃料を収納する車両用の一連の燃料系部品、灯油容器等の家庭用品の用途に好適である。したがって、本発明の第十五は、本発明の樹脂組成物を含んで成る炭化水素系燃料を収納する部品あるいは容器である。

#### 【0107】

図19に、このような部品や容器である、自動車等の車両における樹脂製燃料タンクを示す。フィルターチューブ191を介して炭化水素系燃料であるガソリンが燃料タンク192に注入・貯蔵され、ついで当該ガソリンが燃料ポンプ193によりエンジン（図示せず；付号194としてのみ表示する）に圧送される形式の燃料系システムとなっている。燃料系部品において本発明の樹脂組成物が適用できる部品としては、燃料タンク192、フィルターキャップ195、ベントチューブ196、フューエルホース197、フューエルカットオフバルブ、デリバリーパイプ、エバポチューブ、リターンチューブ、フューエルセンダーモジュール等が挙げられる。燃料タンクはこれら車両の燃料系システム部品の中で最大規模の部品である。

#### 【0108】

ここで、燃料タンクの樹脂化の現状と課題について詳述する。従来から、母材樹脂としてオレフィン系のHDPE（高密度ポリエチレン）が使用され、その工法として吹き込み法で成形が行われてきた。これらの材料と工法には大きな変化はなかったが、タンクの層構造は大きく変化した。例えば、当初は単層型燃料タンクであったが、炭化水素の蒸散規制法の施行に伴い、炭化水素の透過低減のため燃料タンクが多層化が余儀なくされた。その結果、現在燃料タンクはHDPE/PA（ポリアミド）またはHDPE/EVOH（エチレン酢酸ビニル共重合体）の両端をHDPEで構成する3種5層からなる多層構造タンクが主流となっている。この場合の成形は、従来と同じ吹き込み成形である。

#### 【0109】

上記単層型燃料タンクにおいて、タンクより多くの炭化水素系燃料が透過するのは両者の相溶性が良いのが原因である。相溶の尺度である溶解度パラメータ（以下SP値）はHDPEが7.9、炭化水素系燃料が6~8であり、両者は同じ領域にある。一方、多層タンクに用いるPAのSP値は13.6で、炭化水素系燃料とのSP値の開きが大きい、換言すれば相溶性が悪い領域にある。これらより多層燃料タンクにおけるPA材は炭化水素系燃料のタンク外への透過を阻止するバリアー層として設

置されたものである。当該多層燃料タンクの創出により炭化水素の蒸散規制法を満たす技法が確立されたものの成形工程が煩雑となって大幅な価格上昇を招いた。上記問題に加えて、複数の樹脂の積層構造としたため、リサイクルの円滑性が失われ、リサイクル社会という時代の要請に応えがたい新たな課題を残した。

#### 【0110】

これに対して、本発明の樹脂組成物中の酸化化合物

(B)は極性基を残しているためSP値が比較的高く、前述のPAやEVOHに相当する炭化水素系燃料の透過阻止の機能がある。従って、本発明の樹脂組成物を用いれば、単層型でも炭化水素の蒸散が少なく、製造コストの低減が図れ、かつリサイクル性に優れた車両用の燃料タンクを提供することができる。この際、本発明の樹脂組成物は、単層型または必要であれば多層型のいずれの場合であっても、従来と同様、吹き込成形によって車両用燃料タンクに成形することが使用できる。

#### 【0111】

なお、車両用の燃料タンクに比べると効果はやや低いものの、本発明の樹脂組成物は、上記車両用の燃料タンク以外にも、灯油容器等の家庭用品に用いることもできる。これにより灯油の大気への蒸散が軽減され、地球環境の保全に寄与することができる。

#### 【0112】

上記したように本発明では、更に、顔料等の着色剤を樹脂組成物に混練したり、着色層を挿入して所望の色調を有する部品を得ることも可能である。このため、上記記載の自動車以外でも美観、平滑性、透明感等の外観品質が要求され、かつ高剛性や表面の耐擦傷性を求められる用途、例えば建造物の外装材、内装材、鉄道車両の内装材等にも使用できる。

#### 【0113】

このような車両用部品や建築用内装材などを含む各種部材の製造方法としては、上記で詳述したが、射出成形、真空圧空成形等を部品や用途に合わせて適宜選択すればよい。一般的なガラス繊維強化樹脂は、せん断応力を繰り返し受けることによってガラス繊維が壊れるためにその物性が徐々に低下しリサイクル性も低い。本発明の樹脂組成物は上記表面改質シリカ組成物を用いているためせん断応力を受けにくく、物性の低下を抑えることができる。

#### 【0114】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、「部」は「質量部」を意味する。

#### 【0115】

##### 実施例1

オレフィン系樹脂(A)及び酸化化合物(B)(溶液

(C))として、下記のものを使用した。

#### 【0116】

オレフィン系樹脂(A):ホモポリプロピレン(サンアロマー(株)製:PM802A)80部と、無水マレイン酸変性ポリオレフィン(日本ポリオレフィン(株)製:アドテックスER320P)20部をブレンダーにてよく混合しオレフィン系樹脂(A)とした。尚、この時の極性基濃度は約0.06質量%である。

#### 【0117】

10 酸化化合物(B)(溶液(C)):水分散のコロイダルシリカ(旭電化工業(株)製:アデライトAT-40、平均粒子径15~18nm、シリカ濃度40質量%、水溶媒)に、表面水酸基量(粒子表面にシラノール基が2個/nm<sup>2</sup>と仮定し算出)に対して1/50当量のトリメチルエトキシシラン(チッソ(株)製)を反応させたものを溶液(C)とした。なおこのときシリカの疎水基導入率(R×N)は0.06である。

#### 【0118】

20 二軸混練機((株)日本製鋼所製:TEX30XSST改造機)を用いて、まず10kg/hの混練速度で上記オレフィン系樹脂(A)を溶融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液(C)を添加・混練し、続けて超臨界二酸化炭素を樹脂量の10質量%程度となるようさらに添加・混練した。尚、溶液(C)の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物(B)の濃度が10質量%になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例1とする。

#### 【0119】

##### 実施例2

30 オレフィン系樹脂(A)には実施例1と同じものを用いた。酸化化合物(B)(溶液(C))としては、下記のものを使用した。

#### 【0120】

40 酸化化合物(B)(溶液(C)):水分散のコロイダルシリカ(旭電化工業(株)製:アデライトAT-40、平均粒子径15~18nm、シリカ濃度40質量%、水溶媒)に、まず表面水酸基量(粒子表面にシラノール基が2個/nm<sup>2</sup>と仮定し算出)に対して1/50当量のトリメチルエトキシシラン(チッソ(株)製)を反応させ、次にアミノ基を有するシラン系化合物である3-アミノプロピルトリエトキシシラン(チッソ(株)製)を1/10当量反応させたものを溶液(C)とした。なおこのときシリカの疎水基導入率(R×N)は0.06である。

#### 【0121】

50 二軸混練機((株)日本製鋼所製:TEX30XSST改造機)を用いて、まず10kg/hの混練速度で上記オレフィン系樹脂(A)を溶融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液(C)を添加・混練し、続けて超臨界二酸化炭素を樹脂量の10質量%程度

となるようさらに添加・混練した。尚、溶液 (C) の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物 (B) の濃度が 10 質量%になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例 2 とする。

#### 【0122】

##### 実施例 3

酸化化合物 (B) (溶液 (C)) には実施例 1 と同じものを用いた。オレフィン系樹脂 (A) としては、下記のものを使用した。

#### 【0123】

オレフィン系樹脂 (A) : ホモポリプロピレン (サンアロマー (株) 製: PM802A) 80 部と、カルボニル基を有する変性ポリオレフィン (日本ポリオレフィン (株) 製: レクスパール RB) 20 部をブレンダーにてよく混合しオレフィン系樹脂 (A) とした。尚、この時の極性基濃度は約 0.5 質量%である。

#### 【0124】

二軸混練機 (株) 日本製鋼所製: TEX30XSST 改造機) を用いて、まず 10 kg/h の混練速度で上記オレフィン系樹脂 (A) を熔融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液 (C) を添加・混練し、続けて超臨界二酸化炭素を樹脂量の 10 質量%程度となるようさらに添加・混練した。尚、溶液 (C) の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物 (B) の濃度が 10 質量%になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例 3 とする。

#### 【0125】

##### 実施例 4

酸化化合物 (B) (溶液 (C)) には実施例 2 と同じものを用いた。オレフィン系樹脂 (A) としては、下記のものを使用した。

#### 【0126】

オレフィン系樹脂 (A) : ホモポリプロピレン (サンアロマー (株) 製: PM802A) 80 部と、エポキシ基を有する変性ポリオレフィン (日本ポリオレフィン (株) 製: レクスパール RA) 20 部をブレンダーにてよく混合しオレフィン系樹脂 (A) とした。尚、この時の極性基濃度は約 0.4 質量%である。

#### 【0127】

二軸混練機 (株) 日本製鋼所製: TEX30XSST 改造機) を用いて、まず 10 kg/h の混練速度で上記オレフィン系樹脂 (A) を熔融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液 (C) を添加・混練し、続けて超臨界二酸化炭素を樹脂量の 10 質量%程度となるようさらに添加・混練した。尚、溶液 (C) の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物 (B) の濃度が 10 質量%になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例 4 とする。

#### 【0128】

##### 実施例 5

オレフィン系樹脂 (A) 及び酸化化合物 (B) (溶液 (C)) として、下記のものを使用した。

#### 【0129】

オレフィン系樹脂 (A) : ホモポリプロピレン (サンアロマー (株) 製: PM900A) にメタクリル酸アミノエチル (アルドリッチ製) と有機過酸化物であるブチルパーオキシベンゾエイトを加えよく混合したものを、二軸混練機で 200℃で混練し、アミノ基を有する変性ポリオレフィンを得た。この 20 部とホモポリプロピレン (サンアロマー (株) 製: PM802A) 80 部をブレンダーにてよく混合しオレフィン系樹脂 (A) とした。尚、この時の極性基濃度は約 0.06 質量%である。

#### 【0130】

酸化化合物 (B) (溶液 (C)) : 水分散のコロイダルシリカ (旭電化工業 (株) 製: アデライト AT-40、平均粒子径 15~18 nm、シリカ濃度 40 質量%、水溶媒) に、まず表面水酸基量 (粒子表面にシラノール基が 2 個/nm<sup>2</sup> と仮定し算出) に対して 1/50 当量のトリメチルエトキシシラン (チッソ (株) 製) を反応させ、次に 1/10 当量のエポキシ基を有するシラン系化合物である (3-グリシドキシプロピル) トリメトキシシラン (チッソ (株) 製) を反応させたものを溶液 (C) とした。なおこのときシリカの疎水基導入率 (R×N) は 0.06 である。

#### 【0131】

二軸混練機 (株) 日本製鋼所製: TEX30XSST 改造機) を用いて、まず 10 kg/h の混練速度で上記オレフィン系樹脂 (A) を熔融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液 (C) を添加・混練し、続けて超臨界二酸化炭素を樹脂量の 10 質量%程度となるようさらに添加・混練した。尚、溶液 (C) の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物 (B) の濃度が 10 質量%になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例 5 とする。

#### 【0132】

##### 実施例 6

オレフィン系樹脂 (A) 及び酸化化合物 (B) (溶液 (C)) として、下記のものを使用した。

#### 【0133】

オレフィン系樹脂 (A) : ホモポリプロピレン (サンアロマー (株) 製: PM900A) にアクリルアミド (アルドリッチ製) と有機過酸化物であるブチルパーオキシベンゾエイトを加えよく混合したものを、二軸混練機で 200℃で混練し、アミド基を有する変性ポリオレフィンを得た。この 20 部とホモポリプロピレン (サンアロマー (株) 製: PM802A) 80 部をブレンダーにてよく混合しオレフィン系樹脂 (A) とした。尚、この時の極性基濃度は約 0.06 質量%である。

#### 【0134】

酸化化合物 (B) (溶液 (C)) : 水分散のコロイダル

シリカ（旭電化工業（株）製：アデライトAT-40、平均粒子径15～18nm、シリカ濃度40質量%、水溶媒）に、まず表面水酸基量（粒子表面にシラノール基が2個/nm<sup>2</sup>と仮定し算出）に対して1/50当量のトリメチルエトキシシラン（チッソ（株）製）を反応させ、次に1/20当量のカルボキシル基を有するシラン系化合物である1, 3-ビス（3-カルボキシプロピル）テトラメチルジシロキサン（チッソ（株）製）を反応させたものを溶液（C）とした。なおこのときシリカの疎水基導入率（R×N）は0.06である。

## 【0135】

二軸混練機（（株）日本製鋼所製：TEX30XSST改造機）を用いて、まず10kg/hの混練速度で上記オレフィン系樹脂（A）を熔融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液（C）を添加・混練し、続けて超臨界二酸化炭素を樹脂量の10質量%程度となるようさらに添加・混練した。尚、溶液（C）の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物（B）の濃度が10質量%になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例6とする。

## 【0136】

## 実施例7

オレフィン系樹脂（A）及び酸化化合物（B）（溶液（C））として、下記のものを使用した。

## 【0137】

オレフィン系樹脂（A）：ホモポリプロピレン（サンアロマー（株）製：PM802A）80部と、水酸基を有する変性ポリオレフィン（三洋化成（株）製：ユーメックス1201H）20部をブレンダーにてよく混合しオレフィン系樹脂（A）とした。尚、この時の極性基濃度は約0.1質量%である。

## 【0138】

酸化化合物（B）（溶液（C））：水分散のコロイダルシリカ（旭電化工業（株）製：アデライトAT-40、平均粒子径15～18nm、シリカ濃度40質量%、水溶媒）に、表面水酸基量（粒子表面にシラノール基が2個/nm<sup>2</sup>と仮定し算出）に対して1/50当量のトリメチルエトキシシラン（チッソ（株）製）を反応させ、次に1/10当量のアミド基を有するシラン系化合物であるビス（N-メチルベンズアミド）エトキシメチルシラン（チッソ（株）製）を反応させたものを溶液（C）とした。なおこのときシリカの疎水基導入率（R×N）は0.06である。

## 【0139】

二軸混練機（（株）日本製鋼所製：TEX30XSST改造機）を用いて、まず10kg/hの混練速度で上記オレフィン系樹脂（A）を熔融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液（C）を添加・混練し、続けて超臨界二酸化炭素を樹脂量の10質量%程度となるようさらに添加・混練した。尚、溶液（C）の添

加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物（B）の濃度が10質量%になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例7とする。

## 【0140】

## 実施例8

オレフィン系樹脂（A）及び酸化化合物（B）（溶液（C））として、下記のものを使用した。

## 【0141】

オレフィン系樹脂（A）：ホモポリプロピレン（サンアロマー（株）製：PM802A）80部と、水酸基を有する変性ポリオレフィン（三洋化成（株）製：ユーメックス1201H）20部をブレンダーにてよく混合しオレフィン系樹脂（A）とした。尚、この時の極性基濃度は約0.1質量%である。

## 【0142】

酸化化合物（B）（溶液（C））：

水分散のコロイダルシリカ（旭電化工業（株）製：アデライトAT-40、平均粒子径15～18nm、シリカ濃度40質量%、水溶媒）に、表面水酸基量（粒子表面にシラノール基が2個/nm<sup>2</sup>と仮定し算出）に対して1/50当量のトリメチルエトキシシラン（チッソ（株）製）を反応させ、次に1/10当量のカルボキシル基を有するシラン系化合物であるアセトキシプロピルトリメトキシシラン（チッソ（株）製）を反応させたものを溶液（C）とした。なおこのときシリカの疎水基導入率（R×N）は0.06である。

## 【0143】

二軸混練機（（株）日本製鋼所製：TEX30XSST改造機）を用いて、まず10kg/hの混練速度で上記オレフィン系樹脂（A）を熔融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液（C）を添加・混練し、続けて超臨界二酸化炭素を樹脂量の10質量%程度となるようさらに添加・混練した。尚、溶液（C）の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物（B）の濃度が10質量%になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例8とする。

## 【0144】

## 実施例9

オレフィン系樹脂（A）及び酸化化合物（B）（溶液（C））としては、実施例1と同じものを用いた。

## 【0145】

二軸混練機（（株）日本製鋼所製：TEX30XSST改造機）を用いて、まず10kg/hの混練速度で上記オレフィン系樹脂（A）を熔融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液（C）を添加・混練した。尚、溶液（C）の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物（B）の濃度が10質量%になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例9とする。

## 【0146】

## 実施例10

41

オレフィン系樹脂 (A) 及び酸化化合物 (B) (溶液 (C)) としては、実施例 2 と同じものを用いた。

【0147】

二軸混練機 (株) 日本製鋼所製: TEX30XSST 改造機) を用いて、まず 10 kg/h の混練速度で上記オレフィン系樹脂 (A) を熔融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて溶液 (C) を添加・混練した。尚、溶液 (C) の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物 (B) の濃度が 10 質量% になるよう調整した。得られた樹脂組成物を実施例 10 とする。

【0148】

比較例 1

オレフィン系樹脂 (A) 及び酸化化合物 (B) (溶液 (C)) として、下記のものを使用した。

【0149】

オレフィン系樹脂 (A) : ホモポリプロピレン (サンアロマー (株) 製: PM802A) を未処理のまま、比較用オレフィン系樹脂 (A) とした。

【0150】

酸化化合物 (B) (溶液 (C)) : 水分散のコロイダルシリカ (旭電化工業 (株) 製: アデライト AT-40、平均粒子径 15~18 nm、シリカ濃度 40 質量%、水溶媒) を未処理のまま比較用溶液 (C) とした。よってこのときシリカの疎水基導入率 (R×N) は 0 である。

【0151】

二軸混練機 (株) 日本製鋼所製: TEX30XSST

42

改造機) を用いて、まず 10 kg/h の混練速度で上記比較用オレフィン系樹脂 (A) を熔融混練し、シリンダ途中からプランジャポンプを用いて比較用溶液 (C) を添加・混練し、続けて超臨界二酸化炭素を樹脂量の 10 質量% 程度となるようさらに添加・混練した。尚、溶液 (C) の添加量は得られる樹脂組成物中の酸化化合物 (B) の濃度が 10 質量% になるよう調整した。得られた樹脂組成物を比較例 1 とする。

【0152】

10 実施例 11

上記実施例 1~10 および比較例 1 で得られた樹脂組成物を試験片に成形し、各試験片について以下の物性評価を行なった。評価結果を表 1 にまとめる。

【0153】

なお、本実施例における各種評価は以下の方法によった。

【0154】

(評価方法)

(1) 曲げ弾性率は、ASTM D790-1991 に準拠して測定した。

【0155】

(2) 荷重たわみ温度は、ASTM D648-1988 に準拠して測定した。

【0156】

【表 1】



	レフイン系樹脂(A)の 極性基の濃度 (質量%)	酸化化合物(B)の 疎水基導入率 (R×N)	酸化化合物(B)の 濃度 (質量%)	曲げ弾性率 (GPa)	荷重たわみ温度 (℃)
実施例 1	0.06	0.06	10	2.8	131
実施例 2	0.06	0.06	10	3.2	135
実施例 3	0.5	0.06	10	2.4	121
実施例 4	0.4	0.06	10	2.9	131
実施例 5	0.06	0.06	10	2.9	132
実施例 6	0.06	0.06	10	2.7	127
実施例 7	0.1	0.06	10	2.6	125
実施例 8	0.1	0.06	10	2.5	122
実施例 9	0.06	0.06	10	2.4	122
実施例 10	0.06	0.06	10	2.8	129
比較例 1	0	0	10	1.7	100

## 【0157】

表1から、実施例1～10の樹脂組成物は、比較例1のものに比べて、何れも剛性の大幅な向上と耐熱性の向上が認められることが分かる。また、比較例1の樹脂組成物は、実施例と、極性基及び疎水基を導入する処理を行わない以外は同様のシリカ化合物を酸化化合物(B)として用い、かつオレフィン系樹脂(A)との混練法は、比較例1と実施例とでは同様であることを考慮すると、この結果は、本発明の樹脂組成物では均一分散性と相互

作用が向上したことを示すものと考えられる。

## 【0158】

また、表1から、実施例1、2と実施例9、10を比較すると、混練前の原料が同じであっても、超臨界流体を添加した方が、剛性及び耐熱性双方の物性向上の程度が大きく、均一分散性の向上に効果的であることが分かる。但し、超臨界流体を添加していない実施例9、10でも、比較例1に対して十分な物性向上が認められることから、本発明の効果への寄与度は、製造方法より組成

が大きいと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明に係る樹脂組成物の車両用外装部品用途の一例を示す説明図である。

【図 2】図 2 a、図 2 b は、本発明に係る樹脂組成物の車両用外装部品用途の一例を示す説明図である。

【図 3】図 3 は、本発明に係る樹脂組成物の樹脂ウィンドウ用途の一例を示す説明図である。

【図 4】図 4 は、本発明に係る樹脂製ワイパーシステムの模式図である。

【図 5】図 5 は、本発明に係る樹脂製ドアミラーステップの車両用外装部品用途の一例を示す説明図である。

【図 6】図 6 は、本発明に係る透明樹脂部と不透明樹脂部とを一体で成形したインストルメントパネルを示す図である。

【図 7】図 7 は、本発明に係る樹脂製ミラー、樹脂製ウィンドウを示す図である。

【図 8】図 8 は、本発明の樹脂製ランプリフレクターを用いたヘッドランプ部を示す横断面図である。

【図 9】図 9 は、本発明に係る樹脂組成物を用いたエンジンルーム内部品の一例を示す説明図である。

【図 10】図 10 は、本発明に係る樹脂組成物を用いたエンジンルーム内部品の一例を示す説明図である。

【図 11】図 11 は、本発明に係る樹脂組成物を用いた樹脂製冷却装置部品の一例を示す図である。

【図 12】図 12 は、本発明に係る樹脂組成物を用いた樹脂製冷却装置部品の一例を示す図である。

【図 13】図 13 は、本発明に係る樹脂組成物を用いた中空構造を有する樹脂一体成形体の一例を示す図である。

【図 14】図 14 は、本発明に係る樹脂組成物を用いた中空構造を有する樹脂一体成形体の一例を示す図である。

【図 15】図 15 は、本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の一例を示す説明図である。

【図 16】図 16 は、本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の一例を示す説明図である。

【図 17】図 17 は、本発明に係る樹脂組成物を用いた一体成形部品の一例を示す説明図である。

【図 18】図 18 は、本発明に係る樹脂組成物を用いた可動部と非可動部を有する成形体の一例を示す図であり、図 18 A は該成形体の横断面図、図 18 B は該成形体の上面図である。

【図 19】図 19 は、本発明に係る樹脂組成物の車両用外装部品用途の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

1…ドアモール、2…ドアミラーのフレーム枠、3…ホイールキャップ、  
4…スポイラー、5…バンパー、6…ウィンカーレンズ、

7…ピラーガーニッシュ、8…リアフィニッシャー、  
21…フロントフェンダー、22…ドアパネル、23…ルーフパネル、

31…サイドガラス、32…リアガラス、41…ワイパーアーム、

42…ワイパーブレード、43…弾性を有する支持部分、

44…軟らかいゴム部分、45…ワイパーアーム固定用ナット穴、

10 51…ランプ・フード・フェンダー一体樹脂成形体、

52…ピラーガーニッシュ・ガラス一体樹脂成形体、

53…ルーフ・フェンダー・ガラス一体樹脂成形体、

54…バックドア・ガラス一体樹脂成形体、

55…ドア・ガラス一体樹脂成形体、

61…インストルメントパネル、62…計器類のカバー、

71…フロントウィンドウ、72…ドアウィンドウ、

73…リヤウィンドウ、74…樹脂製サイドミラー、

81…車体側基体、82…アウト部材、83…リフレクター、

84…バルブ、85…光軸調整器、86…アウトレンズ、

91…ラジエーター、92…冷却液リザーブタンク、

93…ウオシャータンクインレット、94…電気部品ハウジング、

95…ブレーキオイルタンク、96…シリンダーヘッドカバー、

101…エンジンボディー、102…タイミングチェーン、

30 103…ガスケット、104…フロントチェーンケース、

111…ウォーターパイプ、112…Oリング、

113…ウォーターポンプハウジング、

114…ウォーターポンプインペラ、115…ウォーターポンプ、

116…ウォーターポンプブリー、121…ウォーターパイプ、

122…サーモスタットハウジング、123…サーモスタット、

40 124…ウォーターインレット、131…フード、132…ドア、

133…バックドア、134…ルーフ、135…フェンダー、

136…ウィンドウ、137…トランクリッド、

141…センターコンソールボックス、142…ピラーガーニッシュ、

143…インストルメントパネル、

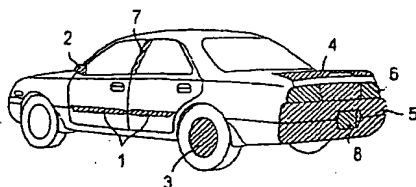
151…パネル部、152…エアコンのエアダクトおよびケース、

50 161…ルーフレール、162…ルーフパネル、

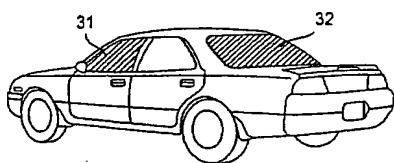
47

181…チャンバー部、182…開閉バルブ、  
183…開閉バルブシャフト、  
191…フィルターチューブ、192…燃料タンク、193…燃料ポンプ、

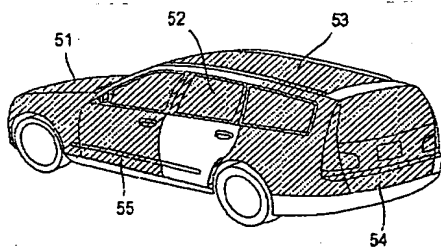
【図1】



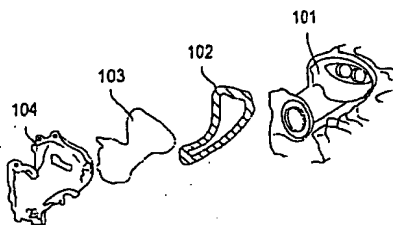
【図3】



【図5】



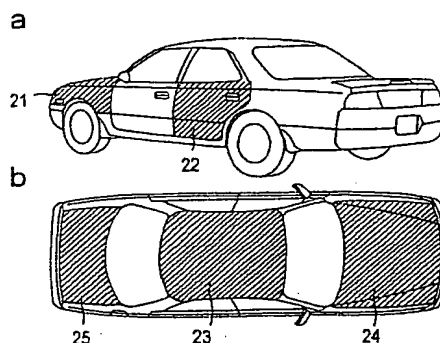
【図10】



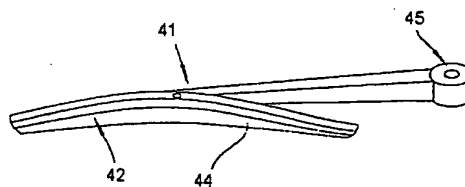
48

194…エンジン、195…フィルターキャップ、196…ベントチューブ、  
197…フューエルホース、198…空気室。

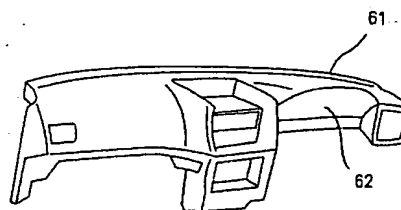
【図2】



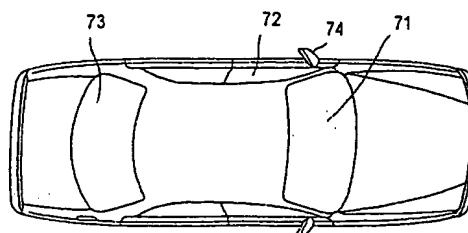
【図4】



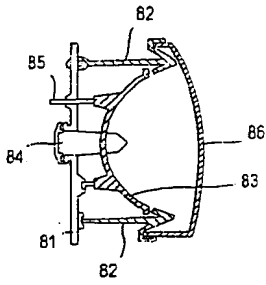
【図6】



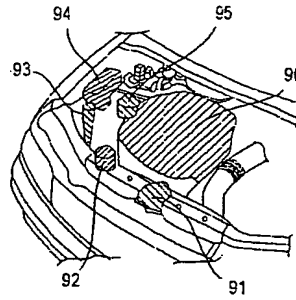
【図7】



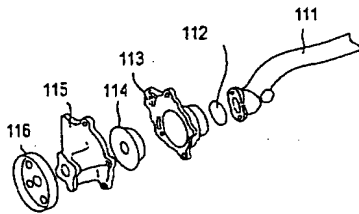
【図 8】



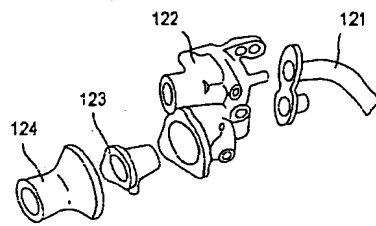
【図 9】



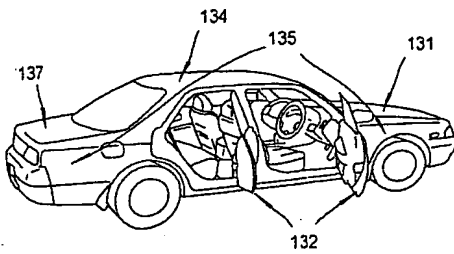
【図 11】



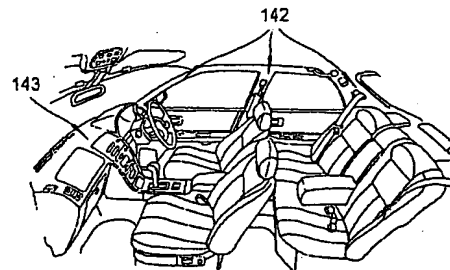
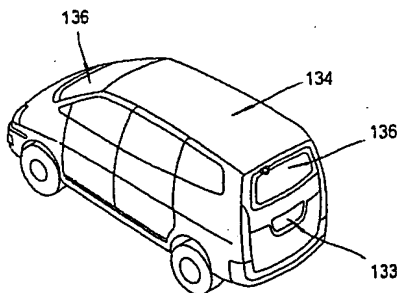
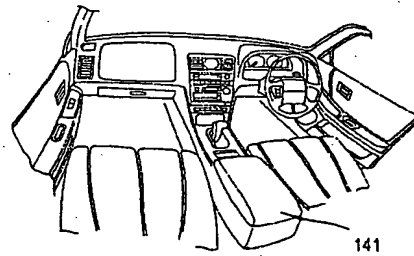
【図 12】



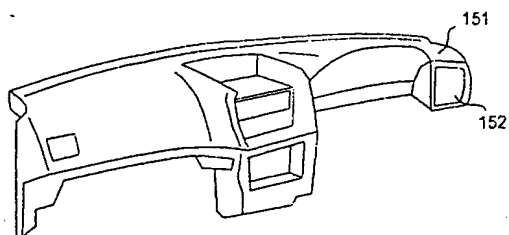
【図 13】



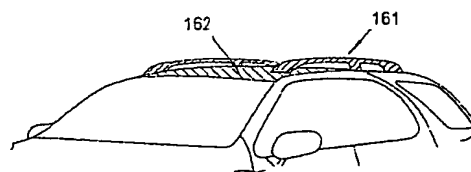
【図 14】



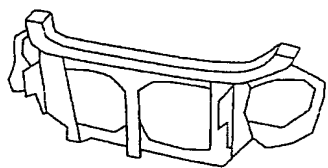
【図15】



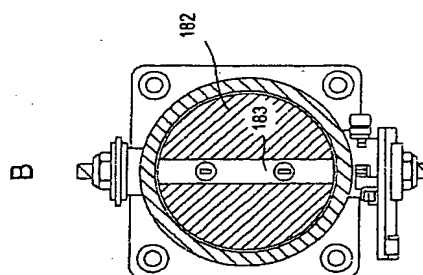
【図16】



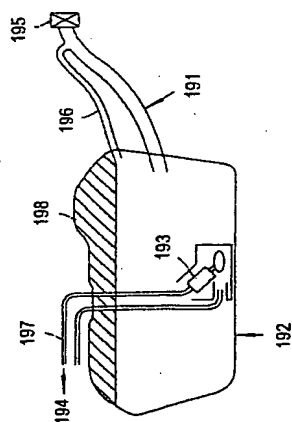
【図17】



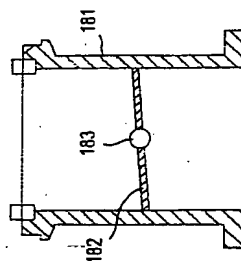
【図18】



【図19】



A



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

B 6 0 R 1/06  
 B 6 0 S 1/02  
 B 6 0 S 1/34  
 B 6 0 S 1/38  
 B 6 2 D 25/04  
 C 0 8 J 3/20  
 C 0 8 K 9/06  
 C 0 8 L 51/06  
 F 0 2 D 9/10

F I

B 6 0 S 1/02  
 B 6 0 S 1/34  
 B 6 0 S 1/38  
 B 6 0 S 1/38  
 B 6 2 D 25/04  
 C 0 8 J 3/20  
 C 0 8 K 9/06  
 C 0 8 L 51/06  
 F 0 2 D 9/10

C E S B

A

テーマコード (参考)

4 F 0 7 0  
 4 F 2 0 1  
 4 J 0 0 2

F O 2 M 35/10  
// B 2 9 K 23:00

F O 2 D 9/10 H  
F O 2 M 35/10 1 O 1 N  
B 6 O K 15/02 Z  
B 2 9 K 23:00

- (72) 発明者 伊藤 智啓  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
- (72) 発明者 半田 浩一  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
- (72) 発明者 甲斐 康朗  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内

F ターム (参考) 3D003 AA01 AA04 BB01 CA32  
3D025 AE04 AE05 AE09 AE10  
3D038 CC20  
3D053 FF40 HH14  
3G065 CA23 HA06 HA21  
4F070 AA12 AA13 AA15 AA71 AA72 AB09 AC11 AC13 AC23 AD06  
AE01 FA03 FA04 FA12 FB05 FB06 FB09 FC05  
4F201 AA03 AB11 AB16 AB17 AB28 AC05 AG07 AH17 BA01 BC01  
BC12 BC33 BC37 BK01 BK02 BK13 BK26 BK36  
4J002 BB001 BB041 BB141 BB151 BB211 BN031 BN051 BP031 DE096 DE136  
DE146 DJ016 FB096 FD016 GN00